Chemie.

Halogenosalzbildung bei aromatischen Arsen- und Antimonverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Bonn.

Von

Paul Schmidt

aus Düsseldorf.

Bonn 1936

Anton Brand, Bonn.

Berichterstatter:

Prof. Dr. Dr. ing. E. h. Paul Pfeiffer.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern!

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Dr. ing. E. h. Paul Pfeiffer möchte ich an dieſer Stelle meinen aufrichtigen Dank ausſprechen für ſeine wertvollen Ratſchläge und die Unterſtützung, die er mir zuteil werden ließ.

Überblick.

Einleitung.

Verſuchsteil:

I. Aromatiſche Antimonverbindungen [1])

A. mit 3-wertigem Antimon:

1. Pyridinium-(m-chlorphenylo-trichloro-stibiat)
2. Chinolinium-(m-chlorphenylo-trichloro-stibiat)
3. Pyridinium-(α-naphtylo-trichloro-stibiat)
4. Verſuch zur Darſtellung von Chinolinium-(α-naphtylo-trichloro-stibiat)
5. Pyridinium-(β-naphtylo-trichloro-stibiat)
6. Verſuch zur Darſtellung von Pyridinium-(diphenylo-dichloro-stibiat)
7. Verſuch zur Darſtellung von Pyridinium-(triphenylo-chloro-stibiat)

B. mit 5-wertigem Antimon:

8. Pyridinium-(phenylo-pentachloro-stibanat)
9. m-Chlorphenylstibonſäure
10. Pyridinium-(m-chlorphenylo-pentachloro-stibanat)
11. Chinolinium-(m-chlorphenylo-pentachloro-stibanat)
12. α-Naphtylstibonſäure
13. Pyridinium-(α-naphtylo-pentachloro-stibanat)
14. Chinolinium-(α-naphtylo-pentachloro-stibanat)
15. β-Naphtylstibonſäure
16. Pyridinium-(β-naphtylo-pentachloro-stibanat)
17. Chinolinium-(β-naphtylo-pentachloro-stibanat)
18. Pyridinium-(β-naphtylo-pentabromo-stibanat)
19. Pyridinium-(diphenylo-tetrachloro-stibanat)
20. Verſuch zur Darſtellung von Pyridinium-(triphenylo-trichloro-stibanat)

---

1) Es wurde zur Bezeichnung der Antimonkomplexſalze die Nomenklatur von A. Werner verwandt. (Neuere Anſchauungen auf dem Gebiete der anorganiſchen Chemie.)

II. Aromatiſche Arſenverbindungen:

21. p-Dimethylaminophenyl-arsinoxyd
22. p-Arsenosophenyl-trimethyl-ammoniumjodid
23. Verſuch zur Darſtellung eines Chloroſalzes des p-Dimethylaminophenyl-arsen(3)chlorids
24. Tris-(p-dimethylaminophenyl)-arſinperchlorat
25. Verſuch zur Darſtellung eines Chloroſalzes des p-Aminophenyl-arsen(5)chlorids
26. Verſuch zur Darſtellung eines Chloroſalzes des Phenylarsen(5)chlorids
27. Verſuch zur Darſtellung eines Chloroſalzes des Triphenylarſins.
28. Verſuch zur Darſtellung eines Chloroſalzes des α-Naphtyl-arsen(3)chlorids
29. Arſonſäure von H. Schmidt.

Einleitung

Die Bildung von Halogenoſalzen aus Halogeniden erfolgt nach der Koordinationstheorie von A. Werner[1]) in der Weiſe, daß die Halogenatome des einen Halogenids ſich koordinativ an das Metallatom des anderen Halogenids anlagern. Dabei wird das negativere Metallatom zum Koordinationszentrum. Aus dieſem Grunde fungieren in erſter Linie Schwermetalle und Metalloide als Zentralatome in den komplexen Anlagerungsverbindungen, während das Kation vorzüglich durch Alkalimetalle, unter anderem auch durch Ammonium' und ſeine Derivate wie Pyridinium' und Chinolinium', vertreten iſt. Die Anzahl der maximal in die 1. Sphäre einführbaren Halogenatome bzw. anlagerfähigen Moleküle richtet ſich nach der Koordinationszahl des Zentralatoms. Die Konſtanz der Koordinationszahl eines Zentralatoms in analog gebauten Verbindungen zu erweiſen, iſt ein Teil der Aufgabe der vorliegenden Arbeit, in der verſucht wird, Anlagerungsverbindungen von salzsr. Pyridin bzw. Chinolin an aromatiſche Antimon- und Arſenhalogenide darzuſtellen. Gleichzeitig ſoll die Arbeit einen Beitrag zur Theorie der Halogenoſalze geben.

Die Bildungsfähigkeit von Halogenoſalzen iſt unter anderem abhängig von der Natur des Halogenatoms; ſie nimmt in der Reihenfolge J — Br — Cl — F zu, d. h. je ſtärker der negative Charakter des Halogens iſt, deſto leichter erfolgt die Bildung von komplexen Anlagerungsverbindungen. Umgekehrt iſt zu erwarten, daß bei ſchrittweiſem Erſatz der Halogenatome in einem Halogenoſalze durch organiſche Radikale die Bildungsmöglichkeit für eine Molekülverbindung abnehmen muß. Dieſe Tatſache kommt deutlich in einer Arbeit von P. Pfeiffer über Chloroſtanneate[2])

1) A. Werner, Neuere Anſchauungen auf dem Gebiete der anorganiſchen Chemie, Auflage V, S. 90 ff.

2) A. 376, 310—344.

zum Ausdruck; ſo gelang es Pfeiffer unter anderem folgende Chloroſalze darzuſtellen [3]):

I	II
$Me_2(SnCl_6)$	$Me_2(SnCl_6)$
$Me_2(SnCl_5(CH_3))$	—
$Me_2(SnCl_4(CH_3)_2)$	$Me_2(SnCl_4(C_6H_5)_2)$
—	$Me_2(SnCl_3(C_6H_5)_3)$
—	—

Auch die entſprechenden Bromoſalze konnten erhalten werden. Die 1. Übergangsreihe zeigt, daß im Chloroſtanneat maximal 2 Chloratome der 1. Sphäre durch das Methylradikal erſetzt werden können. Beim Verſuch, das 3. Chloratom zu erſetzen, konnte keine Anlagerungsverbindung mehr gefaßt werden. Wird nun in dem Chloroſtanneat ſyſtematiſch das Chlor in der 1. Sphäre durch den Phenylreſt erſetzt, wie in der II. Übergangsreihe wiedergegeben wird, ſo iſt wegen der negativeren Natur des Phenylreſtes ein Triphenylo-trichloro-ſtanneat noch exiſtenzfähig, dagegen gelang die Darſtellung eines Tetraphenylo-dichloro-ſtanneats nicht mehr.

In der vorliegenden Arbeit werden nun aromatiſche Chloroſalze des 3- und 5-wertigen **Antimons** beſchrieben; entſprechende Verbindungen des **Arſens** ſcheinen nicht zu exiſtieren; jedenfalls waren alle Verſuche ſolche zu erhalten, ergebnislos. Die Ausgangsverbindungen unſerer Doppelhalogenide, die aromatiſchen **Stibonſäuren,** ſind nach der Methode von H. Schmidt relativ leicht zugänglich. Schmidt unterſuchte ſie in einem anderen Zuſammenhange. [4])

Bekanntlich leiten ſich von den beiden Chloriden des Antimons

$SbCl_3$ und $SbCl_5$

durch Anlagerung von einem Molekül Salzſäure 2 hypothetiſche Chloroſäuren mit den Koordinationszahlen 4 bzw. 6 ab:

---

3) Me = H. Pyridin bzw. H. Chinolin, abgekürzt geſchrieben H. Py und H. Ch.

4) A. 421, 177.

$(SbCl_4) . H$ [5]) und $(SbCl_6) . H$ [5])

von denen eine Reihe von Salzen bekannt ſind:

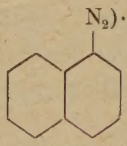
$(SbCl_4) H . Py$ [6]) $(SbCl_6) H . Py$ [8])

$(SbCl_4) H . Ch$ [6]) [7]) $(SbCl_6) H . Ch$ [8])

$(SbCl_6) NH_4 . H_2O$ [9])

Zu der gleichen Klaſſe von Salzen gehören auch die von May [10]) erwähnten **Anlagerungsverbindungen von Aryldiazoniumchloriden an Antimontrichlorid** $(SbCl_4) \cdot (Ar\text{-}N_2)$, die zunächſt beſchrieben werden ſollen, da genauere Literaturangaben meiſt fehlen bzw. ungenau ſind. Dann wird näher auf die arylierten Chloro- und Bromoſalze des Antimons eingegangen.

Die Anlagerungsverbindungen $(SbCl_4) \cdot (Ar\text{-}N_2)$ entſtehen in ſalzsr. Löſung eines Aryldiazoniumſalzes durch Umſatz mit Antimontrichlorid. In dem Verſuchsteil dieſer Arbeit werden die Anlagerungsverbindungen von α-Naphtyl-, β-Naphtyl- und m-Chlorphenyldiazoniumchlorid an Antimontrichlorid unterſucht. May [11]) erhielt durch Diazotieren von α-Naphtylaminhydrochlorid und Verſetzen der Diazoniumſalzlöſung mit einer ſalzsr. Löſung von Antimontrioxyd eine braune, amorphe Verbindung, der er die Formel



gab. Die Subſtanz von May war aber ſicherlich nicht rein. Werden nämlich die Löſungen des α-Naphtylaminhydrochlorids und des

---

5) R. Engel, Compt. rend. Acad. Sciences, 106, 1798—1799 beſchreibt 2 Chloroſäuren $(SbCl_3)_2 . HCl . 2H_2O$ u. $(SbCl_5) . 5HCl . 11H_2O$.

6) P. Pfeiffer und K. Schneider, B. 68, 54 (1935).

7) A. Werner, Neuere Anſchauungen a. d. Gebiete d. anorg. Chemie, Aufl. V, S. 102.

8) Weinland und Schmid, Z. anorg. Chem. 44, 61—63 (1905).

9) Ebenda, 44, 37 (1905).

10) P. May, J. Chem. Soc. London, 101, 1037.

11) J. Chem. Soc. London, 101, 1039.

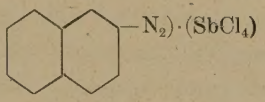
diazotierten α-Naphtylamins vor den weiteren Umſätzen mit Tierkohle vollſtändig entfärbt und wird weiterhin darauf geachtet, daß die Fällung des Diazoniumdoppelſalzes mit einer klaren, ſalzsr. Löſung von Antimontrichlorid in **ſtark ſalzsr.** Löſung geſchieht, ſo wird ein ſchwachgelbes, gut kriſtalliſiertes Doppelſalz erhalten, deſſen Analyſe auf die Formel

$$(C_{10}H_7\text{-}N_2) \cdot (SbCl_4)$$

ſtimmt.

Die Ausbeute iſt ſehr gut. W. Riddell und St. Basterfield[12]), ſowie F. F. Blicke und U. O. Oakdale[13]) machen über dieſe Zwiſchenſubſtanz bei der Darſtellung der α-Naphtylſtibonſäure überhaupt keine näheren Angaben.

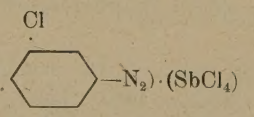
Das β-Naphtyldiazoniumdoppelſalz iſt von May[14]) ebenfalls nur in unreiner Form erhalten worden. Bei ſauberem Arbeiten (Reinigen mit Tierkohle uſw.) wird ein gelbes, gut kriſtalliſiertes Salz von der Formel



erhalten.

Die Ausbeute iſt wiederum ſehr gut. Von M. E. Brinnand und ſeinen Mitarbeitern[15]) wird bei der Beſchreibung und Darſtellung der β-Naphtylſtibonſäure die Diazoniumanlagerungsverbindung nicht erwähnt.

Ein weiteres Doppelſalz dieſer Reihe iſt das m-Chlorbenzoldiazoniumdoppelſalz



deſſen Darſtellung im Verſuchsteil näher beſchrieben wird.

12) Trans. Roy. Soc. Canada 1929, III, 45—52.
13) J. Amer. Chem. Soc. 55, 1198—1201.
14) J. Chem. Soc. London, 101, 1039 (1912).
15) Ebenda 1932, 1815—1819.

Im Gegenſatz zu den Literaturangaben ſind dieſe Chloroſalze gut kriſtalliſiert und ſehr beſtändig; ſie halten ſich wochenlang, wenn ſie trocken aufbewahrt werden. Sie haben meiſtens charakteriſtiſche Schmelzpunkte. In der offenen Flamme verpuffen ſie. Durch Waſſer werden ſie langſam zerſetzt; mit Alkalien ſetzen ſie ſich unter Stickſtoffentwicklung zu Arylſtibonſäuren um. [16]) In konz. Salzſäure ſind ſie unlöslich. Die Iſolierung der Diazoniumdoppelſalze als Zwiſchenprodukte bei der Darſtellung der Arylſtibonſäuren hat den Vorteil, daß mit geringeren Flüſſigkeitsmengen gearbeitet werden kann und bei der Zerſetzung mit Alkali eine reine Verbindung vorliegt. Zur Darſtellung der in dieſer Arbeit erwähnten Arylſtibonſäuren wurden daher immer erſt die Diazoniumdoppelſalze iſoliert.

Die **Zerſetzung der Aryldiazoniumkomplexſalze** mit verd. Alkalien zu den Stibonſäuren erfolgt bei den einzelnen Arylderivaten unterſchiedlich. Bei Benzolderivaten iſt die Ausbeute durchgängig bei kurzer Zerſetzungsdauer gut. In der Naphtalinreihe dagegen iſt die Ausbeute ſelbſt nach mehrtägigem Behandeln mit verd. Alkalien ſehr ſchlecht.

So wurde die α-Naphtylſtibonſäure von uns in einer Ausbeute von 4 g ſtatt theor. 200 g erhalten. W. Riddell und St. Basterfield [17]) ſowie F. F. Blicke und U. O. Oakdale [18]) geben bei ihrer Darſtellung weder Arbeitsmethode noch Ausbeute noch Zwiſchenkörper an. Es wurden daher in dieſer Arbeit ſyſtematiſche Verſuche zur Zerſetzung des α-Naphtyldiazoniumdoppelſalzes durchgeführt. Dabei wurde feſtgeſtellt, daß 10%iges Alkali in 8-tägiger Verſuchsdauer unter dauerndem Rühren die maximale Ausbeute von 2% an α-Naphtylſtibonſäure lieferte.

Auch die β-Naphtylſtibonſäure, die erſtmals von M. E. Brinnand und ſeinen Mitarbeitern [19]) ohne Angaben über die Ausbeute dargeſtellt wurde, konnte nur in geringen Mengen iſoliert

16) H. Schmidt, A. 421, 177 (1920).
17) Trans. Roy. Soc. Canada, 1929, III, 45—52.
18) J. Amer. Chem. Soc. 55, 1198—1201.
19) J. Chem. Soc. London 1932, 1815—1819.

werden. Syſtematiſche Verſuche, das β-Naphtyldiazoniumdoppelſalz mit Waſſer, 20%iger Soda, 2 n Alkali, 2 n wäſſrigem Ammoniak, 20%igem und 40%igem Alkali in der Kälte oder in der Wärme zu zerſetzen, waren erfolglos. Mit 10%igem Alkali gelang es nach achttägigem Zerſetzen unter fortgeſetztem Rühren eine maximale Ausbeute von 3 g ſtatt 200 g theor. zu erzielen. Das Hauptzerſetzungsprodukt war ein rotbraunes Pulver, das im Unterſchied zur β-Naphtylſtibonſäure in 10%igem Alkali unlöslich war und das neben Farbſtoffen, die man mit Aceton ausziehen konnte, vorwiegend anorganiſche Antimonverbindungen enthielt, wie eine Probe mit Schwefelwaſſerſtoff zeigte.

Zum erſten Male wurde auf dieſem Wege die m-Chlorphenylſtibonſäure hergeſtellt, die in ſehr guter Ausbeute erhalten wurde. Ein grundſätzlich anderes Verfahren erwähnen H. Schmidt und Fr. Hoffmann[20]), die von m-Chlorbenzoldiazoniumfluorid, das als komplexe Anlagerungsverbindung an Borfluorid vorliegt, ausgehen und durch Umſatz mit Antimontrichlorid zu der May'ſchen Subſtanz gelangen, die dann mit Pyridin zu der gewünſchten Stibonſäure zerſetzt wird.

Ganz allgemein werden aus den alkaliſchen Löſungen der zerſetzten Diazoniumdoppelſalze durch Anſäuern zunächſt die rohen, durch Nebenprodukte gefärbten Arylſtibonſäuren gewonnen, die dann über die entſprechenden Chloroſalze gereinigt werden.[21])

Wird in dem komplexen Chloroſalz $(SbCl_6) . NH_4 . H_2O$ [22]) ein Chloratom durch einen Arylreſt erſetzt, ſo kommt man zu dem **Ammonium-(arylo-pentachloro-stibanat)** von der allgemeinen Formel

$$(Ar . SbCl_5) . NH_4$$

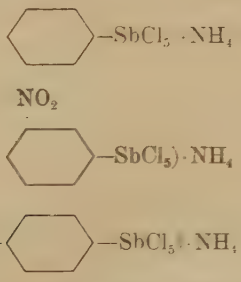
Dieſe Komplexſalze werden durch Verſetzen einer konz. ſalzsr. Löſung der Arylſtibonſäuren mit einer kaltgeſättigten, ſalzsr. Löſung von Ammoniumchlorid erhalten. Bekannt ſind bis jetzt nur

20) D.R.P. 493 690, C. 1930, I, 3485.
21) H. Schmidt, A. 421, 186.
22) Weinland und Schmid, Z. anorg. Chem. 44, 37.

Ammoniumsalze des 5-wertigen Antimons. Da die aromatischen Ammoniumchlorostibanate in konz. Salzsäure durchgängig schwerer löslich sind als das Ammoniumhexachlorostibanat $(SbCl_6) . HN_4 . H_2O$. so lassen sich mit ihrer Hilfe bequem die Arylstibonsäuren von den beigemengten anorganischen Antimonverbindungen trennen. [23])

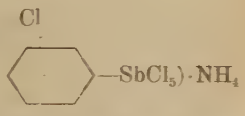
Alle aromatischen Antimonverbindungen haben die charakteristische Eigenschaft, in Eisessig oder konz. Salzsäure gelöst, beim Einleiten von Schwefelwasserstoff einen farblosen bis schwachgelben Niederschlag von aromatischen Antimonsulfiden zu geben; dadurch unterscheiden sie sich ganz wesentlich von den anorganischen Antimonverbindungen.

H. Schmidt [24]) beschreibt unter anderem folgende Ammoniumsalze der aromatischen Reihe:



Von uns wurden in der vorliegenden Arbeit als neue Verbindungen von diesem Typ erhalten:

Ammonium-(m-chlorphenylo-pentachloro-stibanat) hellgelb



Ammonium-(α-naphtylo-pentachloro-stibanat) orangerot

$((\alpha)C_{10}H_7\text{-}SbCl_5) . NH_4$

Ammonium-(β-naphtylo-pentachloro-stibanat) orangerot

$((\beta)C_{10}H_7\text{-}SbCl_5) . NH_4$

23) H. Schmidt, A. 421, 186.
24) A. 421, 201—208.

Bei den einfachen Benzolderivaten ſind die Ausbeuten an den Doppelchloriden ſehr gut. In der Naphtalinreihe laſſen die Ausbeuten ſehr zu wünſchen übrig; manchmal erfolgen die Chloroſalzfällungen erſt nach mehreren Stunden.

Chloroſtibanate des Typus $((Ar)_2 : SbCl_4) . NH_4$ mit 2 Arylreſten im Kern haben ſich bisher nicht darſtellen laſſen. Die Bildung von aromatiſch ſubſtitutierten Chloroſalzen mit Ammonium als poſitivem Radikal ſcheint alſo auf Monoaryloverbindungen beſchränkt zu ſein.

Die nachſtehende Tabelle gibt eine Überſicht über die bisher bekannten Aryloſtibiate und Aryloſtibanate des Ammoniums; hinzugefügt ſind auch die Formeln der Salze, deren Darſtellung nicht gelang.

Stibiate		Stibanate	
$(SbCl_4) . NH_4$ [25])	+	$(SbCl_6) . NH_4$	+
$(C_6H_5 . SbCl_3) . NH_4$	—	$(C_6H_5 . SbCl_5) . NH_4$	+
$((\alpha)C_{10}H_7 . SbCl_3) . NH_4$	—	$((\alpha)C_{10}H_7 . SbCl_5) . NH_4$	+
$((\beta)C_{10}H_7 . SbCl_3) . NH_4$	—	$((\beta)C_{10}H_7 . SbCl_5) . NH_4$	+
$((C_6H_5)_2 : SbCl_2) . NH_4$	—	$((C_6H_5)_2 : SbCl_4) . NH_4$	—

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde die Bildung von Chloroſtibiaten und Chloroſtibanaten, die als Kation Pyridinium bzw. Chinolinium beſitzen, unterſucht. Bekanntlich leiten ſich die **Chloroſtibiate** von der hypothetiſchen Chloroſäure

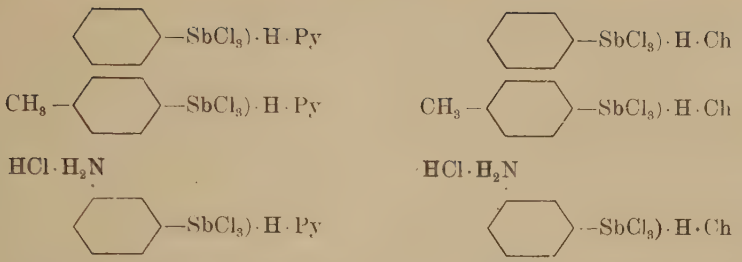
$$(SbCl_4) . H$$

ab. Die Pyridinium- bzw. Chinoliniumſalze dieſer Säure ſind kürzlich durch P. Pfeiffer und K. Schneider bekannt geworden: [26])

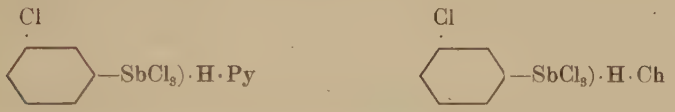
$$(SbCl_4) . H . Py \quad \text{und} \quad (SbCl_4) . H . Ch$$

In der gleichen Arbeit beſchreiben P. Pfeiffer und K. Schneider auch einige Monoarylo-trichloro-ſtibiate [26]), die ſich von den genannten Chloroſalzen derart ableiten, daß ein Chloratom durch einen Arylreſt erſetzt iſt:

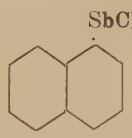
25) Deherain, Jahresber. d. Chem. 1861, 150.
26) B. 68, 54.



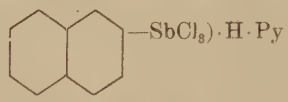
Auch mir gelang es, einige neue Verbindungen dieſer Klaſſe darzuſtellen, ſo das Pyridinium- und Chinolinium-(m-chlorphenylo-trichloro-ſtibiat



das Pyridinium-(α-naphtylo-trichloro-ſtibiat)



und das Pyridinium-(β-naphtylo-trichloro-ſtibiat)



Das Chinolinium-(α-naphtylo-trichloro-ſtibiat) wurde nicht erhalten. Von der Gewinnung der entſprechenden β-Naphtylverbindung mußte Abſtand genommen werden, da nicht genügend Ausgangsmaterial zur Verfügung ſtand. Im allgemeinen verfetzt man zur Darſtellung der Arylochloroſtibiate die ſalzsr. oder Eiſeſſiglöſung der Arylſtibinoxyde mit einer ſalzſauren Löſung von Pyridin bzw. Chinolin, wobei man für möglichſt große Konzentration der Komponenten ſorgt. Unter Umſtänden ſcheiden ſich die Doppelſalze erſt nach mehreren Tagen im Vakuum über Natronkalk aus. Am leichteſten kriſtalliſieren die Phenyloſalze und die Salze mit ſubſtituierten Phenylreſten; auch ſind dieſe am ſtabilſten. Die Einführung des Naphtylreſtes in die Chloroſtibiate vermindert jedoch

ſehr ſtark die Beſtändigkeit der Salze; auch iſt die Ausbeute an ihnen recht gering.

Ergeben ſich ſchon bei den Monoarylotrichloroſtibiaten Schwierigkeiten bei der Darſtellung, ſo waren die nächſten Verſuche, Dichlorodiaryloſtibiate zu gewinnen, ohne jeden Erfolg. Als Ausgangsverbindung zur Darſtellung eines Pyridinium-(diphenylodichloro-ſtibiat) diente das von H. Schmidt her bekannte [27]) und von mir nach einer neuen Methode gewonnene Diphenylſtibinoxyd. Es konnte aber weder ein Chinolinium- noch ein Pyridiniumdoppelſalz erhalten werden. Daß die Verſuche, eine Anlagerungsverbindung von Triphenylſtibin [28]) an ſalzsr. Pyridin bzw. Chinolin darzuſtellen, vergeblich waren, iſt nach alledem wohl ſelbſtverſtändlich.

Die nachſtehende Tabelle gibt eine Überſicht über die bisher bekannten Aryloſtibiate des Pyridiniums und Chinoliniums; es ſind auch die Formeln der Salze aufgeführt, deren Darſtellung nicht gelang.

	H . Py'	H . Ch'
$(SbCl_4)'$	+	+
$(C_6H_5 . SbCl_3)'$	+	+
$((\beta)C_{10}H_7 . SbCl_3)'$	+	?
$((\alpha)C_{10}H_7 . SbCl_3)'$	+	—
$((C_6H_5)_2\ SbCl_2)'$	—	—
$((C_6H_5)_3\ SbCl)'$	—	—

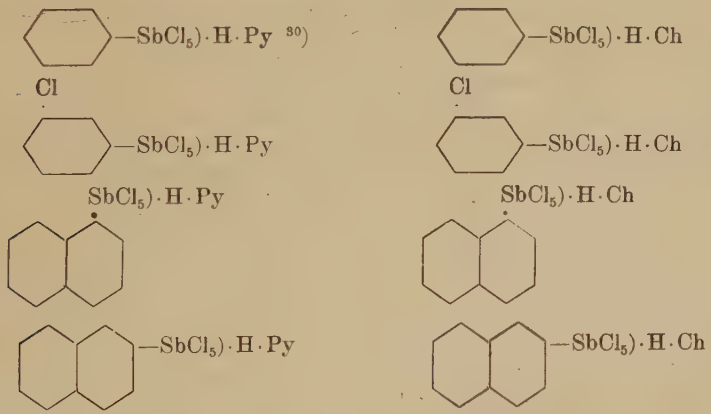
Weiterhin wurden die **Pyridinium- und Chinolinium-(arylochloro-ſtibanate)** unterſucht, von denen zunächſt die Monoarylopentachloroſtibanate beſprochen ſeien. Sie beſitzen die allgemeine Zuſammenſetzung

$(Ar . SbCl_5) . H . Py$ $(Ar . SbCl_5) . H . Ch$

P. Pfeiffer und K. Schneider [29]) haben unter anderem bereits das Pyridinium- und das Chinolinium-(p-methoxyphenylopentachloro-ſtibanat) der Reihe beſchrieben:

27) A. 421, 234.
28) P. Pfeifffer, B. 37, 4621.
29) B. 68, 56.

Die Monoarylopentachloroſtibanate werden im allgemeinen durch Verſetzen einer ſalzſr. Löſung der Arylſtibonſäuren mit einer ſalzſr. Löſung von Pyridin bzw. Chinolin als farbloſe, kriſtalline Niederſchläge gewonnen. Um vollkommen farbloſe Salze zu erhalten, werden ſowohl die ſalzſr. Löſungen der Arylſtibonſäuren wie auch die ſalzſr. Löſungen des Pyridins bzw. Chinolins unmittelbar vor der Reaktion durch Schütteln mit Tierkohle entfärbt und filtriert. Die Ausbeute an den Doppelſalzen iſt durchgängig recht gut. Es konnte auch bei dieſen Chloroſalzen wieder feſtgeſtellt werden, daß die Pyridiniumſalze ſich leichter ausſcheiden als die Chinoliniumſalze. Als neue Verbindungen dieſer Klaſſe habe ich in der vorliegenden Arbeit die folgenden dargeſtellt:

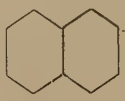


Alle dieſe Chloroſalze ſind farblos oder ſchwachgelb.

Es konnte auch eine **Bromo**verbindung gefaßt werden, indem β-Naphtylſtibonſäure in 40%iger, wäſſriger Bromwaſſerſtofflöſung mit einer Löſung von Pyridin in dem gleichen Löſungsmittel ver-

30) Dieſes Chloroſalz hat ſeinerzeit H. Schmidt (A. 421, 201) erhalten, indem er eine ſalzſr. Löſung der Phenylſtibonſäure mit Pyridin verſetzte. Es entſtand ein farbloſer Niederſchlag, der aber von H. Sch. nicht weiter unterſucht wurde.

ſetzt wurde. Die Ausbeute war allerdings ſehr ſchlecht. Die Zuſammenſetzung entſpricht der Formel



Das Bromoſalz beſaß trotz mehrfacher Reinigung durch Umkriſtalliſieren und Behandeln der Löſungen mit Tierkohle eine rotorangene Farbe[31]). Alle dieſe Chloroſalze zeigen gegenüber Schwefelwaſſerſtoff das charakteriſtiſche Verhalten der aromatiſchen Antimonverbindungen.

Außer dem Monophenylopentachloroſtibanat des Pyridiniums exiſtiert auch eine entſprechende Diphenylotetrachloroverbindung; ſie iſt leicht zugänglich. H. Schmidt[32]) erwähnt ſchon dieſes Salz, ohne aber eine Analyſe oder eine nähere Unterſuchung durchzuführen. Die Schmidt'ſche Darſtellung des Salzes wurde von mir dahingehend abgeändert, daß Diphenylantimon(5)chlorid

$$(C_6H_5)_2SbCl_3 \,.\, H_2O$$ [33])

in wenig Aceton gelöſt und dieſe Löſung mit einer ſalzſr. Pyridinlöſung verſetzt wurde. Die Ausbeute war bei genügender Konzentration der Reaktionspartner gut. Die Darſtellung eines entſprechenden Chinoliniumſalzes wurde nicht verſucht.

Mit dem Austauſch zweier Chloratome durch 2 Phenylreſte in dem komplexen Ion des Chloroſtibanats iſt die Bildungsmöglichkeit von Arylochloroſtibanaten erſchöpft, denn eine Verbindung

$$((C_6H_5)_3SbCl_3) \,.\, H \,.\, Py$$

ließ ſich nicht erhalten. Alle Verſuche, aus Triphenylantimon(5)-chlorid $(C_6H_5)_3SbCl_2$ [34]) durch Behandeln mit Chlorammonium bzw. ſalzſr. Chinolin oder Pyridin in Acetonlöſung bei Gegenwart von Salzſäure, ein Chloroſalz darzuſtellen, waren erfolglos. Es wurde immer wieder das Ausgangsprodukt Triphenylantimon(5)-

31) Eine ähnliche Farbvertiefung von Cl über Br nach J iſt ſchon von P. Pfeiffer in der Zinnreihe beobachtet worden (A. 376, 314).

32) A. 421, 187.

33) Michaelis und Reeſe. A. 233, 59.

34) Michaelis und Reeſe. A. 233, 44.

chlorid zurückerhalten. Folgende Tabelle orientiert über die nunmehr bekannten Pyridinium- und Chinoliniumsalze der Typen $(ArSbCl_5)Me$, $(Ar_2SbCl_4)Me$ und $(SbCl_6)Me$:

	H . Py'	H . Ch'
$(SbCl_6)'$	+	+
$(C_6H_5 . SbCl_5)'$	+	+
$((1,4)CH_3O . C_6H_4 . SbCl_5)'$	+	+
$((1,3)Cl . C_6H_4 . SbCl_5)'$	+	+
$((\alpha)C_{10}H_7 . SbCl_5)'$	+	+
$((\beta)C_{10}H_7 . SbCl_5)'$	+	+
$((C_6H_5)_2SbCl_4)'$	+	nicht dargestellt
$((C_6H_5)_3SbCl_3)'$	—	—

Hieraus folgt, daß maximal $^2/_6 = {}^1/_3$ der Chloratome der Chlorosalze des 5-wertigen Antimons durch aromatische Reste ersetzt werden können.

Die Existenz und die Zusammensetzung der arylierten Chloro- und Bromosalze der Antimonreihe stehen in bester Übereinstimmung mit der Werner'schen Koordinationslehre, insbesondere mit der Werner'schen Theorie der Doppelchloride (Chlorosalze), die so eine erhebliche Stütze erfährt. Wir kennen also nunmehr arylierte Chloro- und Bromosalze des **4-wertigen Zinns**, die seiner Zeit von P. Pfeiffer untersucht worden sind[35]), und des **3- und 5-wertigen Antimons**, also von 2 Elementen, die im periodischen System nebeneinander stehen.

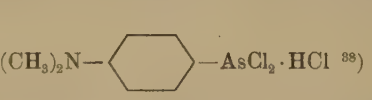
Es lag nun nahe zu untersuchen, ob auch die aromatischen **Arsen**halogenide zur Doppelsalzbildung befähigt sind. Daß das nicht der Fall ist, geht aus nachstehender Untersuchung hervor. In diesem Zusammenhang wäre es von Interesse, entsprechende Versuche mit aromatischen **Germanium**halogeniden anzustellen.

Der erste Versuch zur Darstellung eines Chlorosalzes des Arsens wurde am **p-Dimethylaminophenylarsinoxyd**

35) A. 376, 310—344.

ausgeführt. Dieſes Oxyd wurde erſtmals von Michaelis und Rabinerſon[36]) erhalten und als farbloſes, amorphes Pulver vom Schmelzpkt. 75° beſchrieben. Später wiederholten H. Raudnitz und H. Heller[37]) die Arbeiten von Michaelis; ſie erhielten nach Abänderung der Darſtellungsmethode ein feinkriſtallines Pulver vom Schmelzpkt. 95°. Beide Beſchreibungen beziehen ſich auf ein unreines Produkt. Kriſtalliſiert man nämlich das Arſinoxyd aus Schwefelkohlenſtoff oder Aceton um, ſo erhält man eine vollkommen reine, waſſerfreie Verbindung, deren Schmelzpkt. bei 198° liegt, alſo um mehr als 100° höher als die bisherigen Angaben. Molekulargewichtsbeſtimmungen ergaben, daß es ſich um eine monomolekulare Verbindung handelt.

Aus dem Arſinoxyd ließ ſich durch Behandeln mit Salzſäure das Chlorid



darſtellen. Das Verfahren von Michaelis wurde unter Berückſichtigung der Löslichkeitsverhältniſſe des Chlorids in Salzſäuren verſchiedener Konzentration etwas abgeändert. Der Verſuch aus dem Chlorid (bzw. aus dem Oxyd) mit ſalzsr. Pyridin ein Doppelſalz zu gewinnen war ohne Erfolg; es wurde das urſprüngliche Arſinchlorid zurückerhalten. Mit Methyljodid ergab das Arſinoxyd eine recht unbeſtändige Anlagerungsverbindung, der die Formel eines quaternären Ammoniumſalzes zukommt:

$$((CH_3)_3N \cdot C_6H_4 \cdot AsO) \cdot J$$

Zur Stabiliſierung dieſes Methylierungsproduktes wurde verſucht, das Jodatom durch die komplexen, negativen Reſte $(PtCl_6)''$ und $(HgJ_4)''$ zu erſetzen; jedoch konnten keine einheitlichen Produkte gefaßt werden.

Bei dem Behandeln des p-Dimethylaminophenylarſinoxyds mit Überchlorſäure konnte neben Arſentrioxyd ein Perchlorat erhalten werden, dem die Formel

36) A. 270, 140.
37) B. 60, I, 743.
38) A. 270, 142.

$((CH_3)_2N\text{-}C_6H_4\text{-})_3As \cdot 4\ HClO_4$

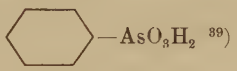
zukommt. Die Überchlorsäure wirkt hierbei disproportionierend auf das primäre Arsin ein nach der Gleichung:

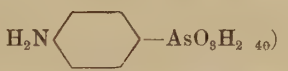
$$3\ (CH_3)_2N\text{-}C_6H_4\text{-}AsO \xrightarrow{HClO_4} ((CH_3)_2N\text{-}C_6H_4\text{-})_3As + As_2O_3 .$$

Das aus dem tertiären Arsin $((CH_3)_2N\text{-}C_6H_4\text{-})_3As$ mit Überchlorsäure erhaltene Perchlorat war identisch mit dem aus dem Arsenosokörper isolierten Produkte. Arsentrioxyd trat naturgemäß in diesem Fall nicht auf.

α-Naphtylarsen(3)chlorid und Triphenylarsin geben ebenfalls keine Chlorosalze mit salzsr. Pyridin.

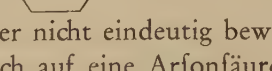
Versuche, die von der Phenylarsonsäure und von der p-Aminophenylarsonsäure ausgingen und bezweckten, Chlorosalze mit 5-





ausgingen und bezweckten, Chlorosalze mit 5wertigem Arsen zu erhalten, deren Analoge in der Antimonreihe ja besonders leicht zugänglich sind, führten ebenfalls nicht zum Ziel. Bei dieser Gelegenheit wurden 2 Hydrochloride der beiden Arsonsäuren erhalten, die schon früher Gegenstand einer Untersuchung von J. Prat [39]) [40]) waren.

Nach dem im Versuchsteil näher beschriebenen Verfahren sind diese Chloride jetzt sehr leicht zugänglich. J. Prat formulierte sie als komplexe Arsenverbindungen mit der Koordinationszahl des Arsens = 4, z. B.:

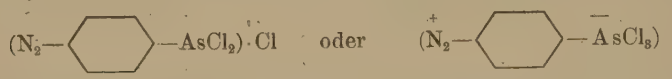


Diese Schreibweise ist aber nicht eindeutig bewiesen.

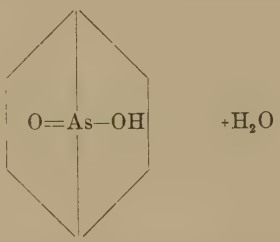
Zum Schluß soll noch auf eine Arsonsäure, die H. Schmidt seinerzeit beschrieben hat [41]), eingegangen werden. Durch Diazo-

39) Bull. Soc. Chim. France 53, 1475—88.
40) C. 1933, II, 1513.
41) B. 59, I, 562—563.

tieren von p-Aminophenylarsonsäure und nachfolgende Reduktion gelangt man nach H. Schmidt zu einem Diazoniumsalz der Form



Dieses Salz gibt durch Zersetzen mit wässrigem Natriumbicarbonat eine Arsonsäure, der H. Schmidt die Formel



gibt. Es gelang uns, die als braunes, amorphes Pulver beschriebene Säure durch Lösen in rauch. Salpetersäure [42]), Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbad und Wiederausfällen mit Wasser weitgehend zu reinigen. Sie bildet ein fast farbloses Pulver, das außerordentlich stabil ist und sich in keinem organischen Lösungsmittel auflöst. Es löst sich aber außer in rauch. Salpetersäure in konz. Schwefelsäure und in wässrigen Alkalien. Die Analyse der über Phosphorpentoxyd bei 80° im Vakuum getrockneten Substanz stimmt nicht auf die Schmidt'sche Formel

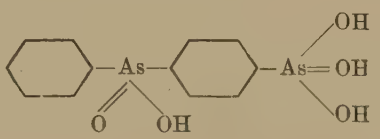
$$C_6H_5AsO_2 \cdot 1\ H_2O\ ;$$

vielmehr kommt ihr die empirische Zusammensetzung

$$C_6H_5AsO_2 \cdot 1/2\ H_2O$$

bzw. $C_{12}H_{12}As_2O_5$

zu, die sich am einfachsten auflösen läßt:

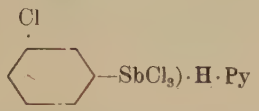


42) Nitrierung erfolgt hierbei nicht!

Versuchsteil.

Aromatische Antimonverbindungen.

1. Pyridinium-(m-chlorphenylo-trichloro-stibiat)



Zur Darſtellung dieſes Chloroſalzes geht man von der weiter unten beſchriebenen m-Chlorphenylſtibonſäure aus, die zu m-Chlorphenylſtibinoxyd Cl-C_6H_4-SbO reduziert wird.

Darſtellung des Stibinoxyds:

2 g m-Chlorphenylſtibonſäure werden in 10 ccm rauch. Salzſäure (1,18) kalt gelöſt; die Löſung wird mit 15 ccm Methylalkohol verdünnt, filtriert und mit etwa 8 ccm Waſſer verſetzt. Unter Eiskühlung wird in Gegenwart einer Spur Jodkaliums in die Löſung Schwefeldioxyd bis zur Sättigung eingeleitet; Dauer etwa 1—2 Std. Die reduzierte Löſung trägt man langſam unter Rühren in eine mit Eis gekühlte, ſtarke, wäſſrige Ammoniaklöſung ein. Sofort fällt das m-Chlorphenylſtibinoxyd als farbloſer, flockiger Niederſchlag aus. Die Verbindung wird abfiltriert und dann mit Waſſer und abſol. Alkohol gewaſchen. Nach zweitägigem Trocknen im Exsiccator über Phosphorpentoxyd iſt das Stibinoxyd gewichtskonſtant. Der Schmelzpkt. liegt über 240°; Erweichungspunkt 155—60°.

Analyſe:

1.) 0,1727 g Sbſt. verbrauchten nach Aufſchluß 13,43 ccm n/10 J-Lsg.
2.) 0,2974 g „ „ „ „ 23,30 ccm n/10 J-Lsg.

C_6H_4OClSb Ber. Sb 48,85 ;
Gef. Sb 1.) 47,36 ;
2.) 47,72 ;

Eigenſchaften:

Die ſalzſr. Löſung des Stibinoxyds gibt beim Einleiten von Schwefelwaſſerſtoff einen ſchwachgelben, flockigen Niederſchlag. Das Oxyd iſt unlöslich in Waſſer, wäſſrigem Alkalikarbonat und wäſſrigem Ätzkali, ſowie in ſchwachen Säuren, z. B. Eſſigſäure; in der Wärme leichtlöslich in verd. Salzſäure, ſchwerlöslich in verd. Schwefelſäure; ſehr gut löslich in kaltem Eiseſſig und in Eſſigſäureanhydr. In organiſchen Löſungsmitteln, wie Methylalkohol, Äthylalkohol, Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenſtoff, Chloroform, Äther, Ligroin, Aceton, Schwefelkohlenſtoff und Dioxan auch in der Wärme unlöslich.

Darſtellung des Pyridiniumſalzes:

Eine Löſung von 20 Tropfen Pyridin in 10 ccm rauch. Salzſäure wird langſam zu einer filtrierten Löſung von m-Chlorphenylſtibinoxyd in Eiseſſig gegeben. Nach einiger Zeit treten farbloſe, gut ausgebildete Kriſtallbüſchel auf, die zwiſchen gehärtetem Filtrierpapier und dann im Vakuum über Natronkalk getrocknet werden. Der Schmelzpkt. liegt bei 117—18°.

Analyſe des Pyridiniumſalzes:

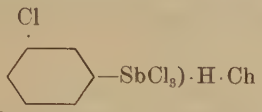
1.) 81,95 mg Sbſt. verbrauchten 3,92 ccm n/10 J-Lsg.
2.) 76,45 mg Sbſt. verbrauchten 3,43 ccm n/10 J-Lsg.
3.) 72,74 mg Sbſt. verbrauchten bei der elektrometr. Titration 5,28 ccm n/10 $AgNO_3$-Lsg.
4.) 0,1100 g Sbſt. verbrauchten bei der elektrometr. Titration 7,92 ccm n/10 $AgNO_3$-Lsg.
5.) 4,298 mg Sbſt. gaben verbrannt 0,120 ccm N (24°; 757,5 mm).

$C_{11}H_{10}NCl_4Sb$ Ber. Sb 29,02; Cl 25,34; N 3,34;
Gef. 1) 29,13; 3) 25,74; 5) 3,20;
2) 27,32; 4) 25,53;

Eigenſchaften des Pyridiniumſalzes:

Mit verd. Alkalien gibt das Pyridiniumſalz ſchon in der Kälte den charakteriſtiſchen Geruch nach Pyridin. Eine Löſung des Salzes in 50%iger Eſſigſäure gibt mit Schwefelwaſſerſtoff einen ſchwachgelben, flockigen Niederſchlag.

2. Chinolinium-(m-chlorphenylo-trichloro-stibiat)



Eine filtrierte Löfung von m-Chlorphenylftibinoxyd in Eisefſig wird mit einer Löfung von 20 Tropfen Chinolin in 10 ccm rauch. Salzfäure verfetzt. Das Ganze wird im Exsiccator über Natronkalk der Kriftallifation überlaffen. Nach einiger Zeit fetzen fich farblofe Kriftallbüfchel ab, die zwifchen gehärtetem Filtrierpapier und dann im Vakuum über Natronkalk getrocknet werden. Der Schmelzpkt. liegt bei 118—19° unter Grünfärbung.

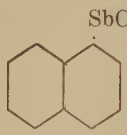
Analyfe:

0,1832 g Sbft. verbrauchen bei der elektrometr. Titration 11,90 ccm n/10 $AgNO_3$-Lsg.

$C_{15}H_{12}NCl_4Sb$ Ber. Cl 22,66;
Gef. Cl 23,03;

Mit verd. Alkalien gibt das Chinoliniumfalz fchon in der Kälte den charakteriftifchen Geruch nach Chinolin. Leitet man in die Löfung des Salzes in 50%iger Eſſigfäure Schwefelwaſſerſtoff ein, fo fällt ein fchwachgelber, flockiger Niederfchlag aus.

3. Pyridinium-(α-naphtylo-trichloro-stibiat)



Zur Darftellung diefes Chlorofalzes geht man von der α-Naphtylftibonfäure aus, deren Gewinnung weiter unten befchrieben wird. Die Stibonfäure wird nach der Vorfchrift von F. F. Blicke und U. O. Oakdale[2]) in falzsr., methylalkoholifcher Löfung durch 3-ftündiges Einleiten von Schwefeldioxyd in Gegenwart einer Spur von Kaliumjodid reduziert. Nach einiger Zeit fällt aus der Löfung ein farblofer, kriftalliner Niederfchlag von **α-Naphtylantimon(3)chlorid** aus.

2) J. Amer. Chem. Soc. 55, 1198—1201.

Da in der Literatur nähere Angaben über dieſe Verbindung fehlen, ſeien dieſe hier nachgeholt:

Der Schmelzpkt. liegt bei 105°. Das Chlorid iſt kalt leicht löslich in Äthylalkohol, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenſtoff, Äther, Aceton, Eiſeſſig, Eſſigſäureanhydr. und Dioxan; ſchwerlöslich in Ligroin; unlöslich in Waſſer. Aus der Löſung in Äthylalkohol, Aceton oder Eiſeſſig fällt beim Verdünnen mit Waſſer ein farbloſer, flockiger Niederſchlag aus. Bei einem Verſuch, das Chlorid aus Äthylalkohol umzukriſtalliſieren, wurde eine farbloſe, amorphe Verbindung erhalten, deren Schmelzpkt. über 240° lag. Durch Einleiten von Schwefelwaſſerſtof in die Eiſeſſiglöſung des Chlorids erhält man einen farbloſen, flockigen Niederſchlag.

Darſtellung des Pyridiniumſalzes:

Zur Darſtellung dieſer Verbindung kann man von dem α-Naphtylantimon(3)chlorid oder von dem α-Naphtylſtibinoxyd, das von F. F. Blicke und U. O. Oakdale[3]) dargeſtellt und beſchrieben wurde, ausgehen. Unſere Ausgangsverbindung war das Chlorid.

α-Naphtylantimon(3)chlorid $C_{10}H_7SbCl_2$ wird warm in möglichſt wenig Eiſeſſig gelöſt. Zu der abgekühlten Löſung ſetzt man eine Löſung von 30 Tropfen Pyridin in 10 ccm rauch. Salzſäure. Es entſteht in ſehr geringer Ausbeute, unter Umſtänden erſt nach einiger Zeit im Vakuum über Natronkalk, ein farbloſer, kriſtalliner Niederſchlag, der möglichſt ſchnell abgeſaugt und im Vakuum über Natronkalk getrocknet wird.

Analyſe:

Die Analyſe wurde mit einem friſch dargeſtellten Produkt ausgeführt.

3,644 mg Sbſt. gaben 0,090 ccm N (20°; 771,0 mm)

$C_{15}H_{13}NCl_3Sb$ Ber. N. 3,22;
Gef. N 2,92;

Eigenſchaften des Pyridiniumſalzes:

Der Schmelzpkt. liegt undeutlich bei 90°. An der Luft tritt

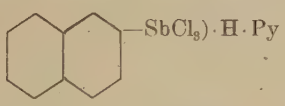
3) J. Amer. Chem. Soc. 55, 1198—1201.

langſame Zerſetzung ein. Die Verbindung zerfließt auf der Tonplatte, wobei der charakteriſtiſche Geruch von Pyridin auftritt. Aus der Eiseſſiglöſung des Pyridiniumſalzes fällt beim Einleiten von Schwefelwaſſerſtoff ein weißer, flockiger Niederſchlag aus. Gibt man zu der Eiseſſiglöſung der Verbindung konz. Salzſäure, ſo bildet ſich eine milchige Trübung. Mit verd. Alkalien entwickelt das Salz Pyridin.

4. Verſuch zur Darſtellung von Chinolinium-(α-naphtylo-trichloro-stibiat)

Eine konz. Eiseſſiglöſung des α-Naphtylantimon(3)chlorids wurde mit einer Löſung von 20 Tropfen Chinolin in 10 ccm rauch. Salzſäure verſetzt. Es wurde nach einer Woche im Exſiccator über Natronkalk keine Kriſtallbildung beobachtet. Beim Eindunſten über Natronkalk im Vakuum entſtand endlich ein ſchmutzig weißer Rückſtand, der mit verd. Alkalien kein Chinolin entwickelte. Von einer weiteren Unterſuchung mußte wegen Mangel an Subſtanz Abſtand genommen werden.

5. Pyridinium-(β-naphtylo-trichloro-stibiat)



Zur Darſtellung dieſes Chloroſalzes geht man von der β-Naphtylſtibonſäure aus, die weiter unten näher beſchrieben wird. Durch Reduktion dieſer Stibonſäure gelangt man nach der Vorſchrift von M. E. Brinnand, W. J. C. Dyke, W. H. Jones und W. J. Jones[4]) zu dem **β-Naphtylſtibinoxyd** $C_{10}H_7$-SbO.

Da in der Literatur nähere Angaben über das Oxyd fehlen, ſollen dieſe hier angeführt werden. Der Schmelzpunkt des Stibinoxyds liegt undeutlich bei 135—140°. Die Verbindung iſt leicht löslich in Eiseſſig und Eſſigſäureanhydr.; unlöslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Benzol, Tetrachlorkohlenſtoff, Chloroform, Ligroin,

4) J. Chem. Soc. London, 1932, 1815—19.

Aceton, Schwefelkohlenſtoff und Dioxan. Die Eiſeſſiglöſung des Oxyds gibt beim Einleiten von Schwefelwaſſerſtoff einen ſchwachgelben, flockigen Niederſchlag.

Darſtellung des Pyridiniumſalzes:

β-Naphtylſtibinoxyd wird in möglichſt wenig warmem Eiſeſſig gelöſt. Die Löſung wird mit Tierkohle entfärbt und filtriert. Das Filtrat verſetzt man mit einer Löſung von 20 Tropfen Pyridin in 10 ccm rauch. Salzſäure. Es entſteht ein farbloſer, feinkriſtalliner Niederſchlag, der abgeſaugt und über Natronkalk getrocknet wird.

Analyſe:

13,44 mg Sbſt. verbrauchten bei der elektrometr. Titration 0,93 ccm n/10 $AgNO_3$-Lsg.

$C_{15}H_{13}NCl_3Sb$ Ber. Cl. 24,44;
Gef. Cl 24,54;

Eigenſchaften des Pyridiniumſalzes:

Das Salz löſt ſich auch in der Wärme nur ſchwer in verd. Alkalien; dabei tritt der charakteriſtiſche Geruch von Pyridin auf. Aus der Eiſeſſiglöſung des Salzes fällt beim Einleiten von Schwefelwaſſerſtoff ein ſchwachgelber Niederſchlag aus.

Da die Ausbeute an β-Naphtylſtibinoxyd gering war, wurde der Verſuch zur Darſtellung der entſprechenden Chinoliniumverbindung nicht ausgeführt.

6. Verſuch zur Darſtellung von Pyridinium-(diphenylo-dichloro-stibiat)

Zur Darſtellung eines Chloroſalzes des Diphenylantimon(3)-chlorids geht man von Diphenylſtibinoxyd aus. H. Schmidt erwähnt zur Gewinnung des Diphenylſtibinoxyds unter anderem ein Verfahren [5]), wonach Phenylſtibinoxyd unter Luftausſchluß bei Waſſerbadtemperatur in Diphenylſtibinoxyd und Antimontrioxyd zerlegt wird. Ein neuer Weg zu dem Diphenylſtibinoxyd zu gelangen, der den Vorzug hat, von einer gut kriſtalliſierenden Verbindung, nämlich dem bekannten Diphenylantimon(5)chlorid

5) A. 421, 234.

$(C_6H_5)_2SbCl_3 . H_2O$ [6]), auszugehen, wird nachfolgend beſchrieben. Man umgeht durch dieſe Methode leicht oxydierende Verbindungen wir das Phenylſtibinoxyd.

Darſtellung des Diphenylſtibinoxyds:

Diphenylantimon(5)chlorid $(C_6H_5)_2SbCl_3 . H_2O$ wird in Äthylalkohol gelöſt und mit gleichen Raumteilen konz. Salzſäure verſetzt. Unter dauernder Eiskühlung wird in Gegenwart einer Spur Kaliumjodids drei Stunden lang Schwefeldioxyd eingeleitet. Die reduzierte, gelbe Löſung wird in Eiswaſſer gegoſſen, wobei das farbloſe Diphenylſtibinoxyd vom Schmelzpunkt 80° ausfällt. Es iſt identiſch mit dem nach der Methode von H. Schmidt [7]) gewonnenem Oxyd, wie der Miſchſchmelzpunkt vom 80° zeigte.

Verſuch zur Darſtellung des Chloroſalzes:

Das Diphenylſtibinoxyd wurde kalt in Aceton gelöſt und die Löſung unter fortgeſetzter Eiskühlung vorſichtig mit einer Löſung von 20 Tropfen Pyridin in 10 ccm rauch. Salzſäure verſetzt. Es entſtand eine farbloſe, feinkriſtalline Fällung. Der Niederſchlag wurde abgeſaugt und über Natronkalk getrocknet; der Schmelzpunkt der Verbindung lag bei 265°. Mit verd. Alkalien entwickelte das Salz Pyridin.

Analyſe des rohen Produktes:

49,63 mg Sbſt. verbrauchten bei der elektrometr. Titration 4,51 ccm n/10 $AgNO_3$-Lsg.

Ber. für	$((C_6H_5)_2SbCl_2) . H . Py$	Cl 16,61%
	$(C_6H_5)_2SbCl$	Cl 11,39%
	$((C_6H_5)_2SbCl_4) . H . Py$	Cl 28,50%
Gef.		Cl 32,22%

Das geſuchte Chloroſalz des 3-wertigen Antimons wurde alſo nicht erhalten; vielmehr läßt die Analyſe und der hohe Schmelzpunkt vermuten, daß es ſich im weſentlichen um das weiter unten beſchriebene Pyridinium-(diphenylo-tetrachloro-ſtibanat) mit 5-wertigem Antimon handelt. Ein Miſchſchmelzpunkt der letzt genannten Verbindung mit dem oben erhaltenen Produkt, der bei

6) Michaelis und Reeſe, A. 233, 59.

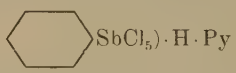
7) A. 421, 234.

etwa 250° lag, beſtätigte dieſe Vermutung. Bei dem Verſuch hat alſo eine Oxydation ſtatt gefunden.

7. Verſuch zur Darſtellung von Pyridinium-(triphenylo-chloro-stibiat)

Triphenylſtibin [8]) vom Schmelzpunkt 48—50° (Literatur 53°) wurde in Aceton gelöſt und die Löſung filtriert. Unter guter Kühlung wurde dann das Filtrat nach und nach mit einer Löſung von 20 Tropfen Pyridin in 10 ccm rauch. Salzſäure verſetzt. Neben einer geringen, milchigen Trübung trat ein faſt farbloſes Öl auf, das nach zwei Stunden im Kühlſchrank bei — 7° kriſtallin erſtarrte. Der Schmelzpunkt dieſer Verbindung lag bei 49—50°. Der Schmelzpunkt eines Gemiſches der Verbindung mit dem Ausgangsprodukt Triphenylſtibin lag bei 47—49°. Mit verd. Alkalien wurde kein Pyridin entwickelt. Die Darſtellung des Chloroſalzes gelang alſo nicht.

8. Pyridinium-(phenyl-pentachloro-stibanat)



Dieſes Chloroſalz des 5-wertigen Antimons wurde erſtmals von H. Schmidt dargeſtellt [9]), ohne näher unterſucht oder analyſiert zu werden.

Darſtellung:

Phenylſtibonſäure [10]) wird in konz. Salzſäure warm gelöſt und die Löſung auf dem Waſſerbad kurze Zeit mit Tierkohle behandelt und filtriert. Dann wird das hellgelbe Filtrat mit einer Löſung von 20 Tropfen Pyridin in 10 ccm rauch. Salzſäure verſetzt. Es entſteht augenblicklich ein farbloſer, kriſtalliner Niederſchlag, der abgeſaugt und über Natronkalk getrocknet wird. Der Schmelzpunkt liegt bei 105° unter Zerſetzung.

---

8) P. Pfeiffer, B. 37, 4621.
9) A. 421, 201.
10) H. Schmidt, A. 421, 188.

Analyse:

1.) 36,35 mg Sbst. verbrauchten bei der elektrometr. Titration 3,86 ccm n/10 $AgNO_3$-Lsg.

2.) 0,3706 g Sbst. verbrauchten bei der elektrometr. Titration 39,08 ccm n/10 $AgNO_3$-Lsg.

3.) 0,1076 g Sbst. verbrauchten nach Auffchluß 4,71 ccm n/10 J-Lsg.

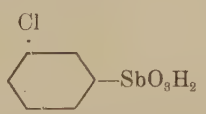
$C_{11}H_{11}Cl_5NSb$ Ber. Cl 38,86; Sb 26,70;
Gef. 1.) Cl 37,66; 3.) Sb 26,67;
2.) Cl 37,39;

Eigenfchaften des Pyridiniumfalzes:

Die Verbindung entwickelt mit verd. Alkalien den charakteriftifchen Geruch nach Pyridin. Sie ift in Waffer unlöslich. Aus einer Löfung in konz. Salzfäure gibt das Salz beim Einleiten von Schwefelwafferftoff einen fchwachgelben, flockigen Niederfchlag. Die Verbindung ift leichtlöslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Effigfäureanhydrid, Dioxan, warmem Eiseffig, warmen Ligroin und warmem Schwefelkohlenftoff; unlöslich in Benzol, Chloroform, Äther und Tetrachlorkohlenftoff.

Es wurde verfucht, die Verbindung aus Methylalkohol umzukriftallifieren. Der Schmelzpunkt des erhaltenen Produktes war etwa 120°, alfo höher. Eine Analyfe der auskriftallifierten Verbindung ergab jedoch einen Chlorgehalt von nur 22,55%. Höchftwahrfcheinlich war Hydrolyfe eingetreten.

9. m-Chlorphenylftibonfäure



Die Säure wurde erftmals von H. Schmiddt und Fr. Hoffmann[11]) aus m-Chlorbenzoldiazoniumfluorid, das als komplexe Anlagerungsverbindung an Borfluorid vorlag

$(Cl\text{-}C_6H_4\text{-}N_2) . (BF_4)$,

11) D.R.P. 493 690, C. 1930, I, 3485.

durch Umſatz mit Antimontrichlorid in Pyridinlöſung hergeſtellt. Nähere Angaben über die Darſtellung und Eigenſchaften der Säure werden von H. Schmidt in dem Patent nicht gemacht. In der nachfolgenden Darſtellung wird eine neue Methode beſchrieben, die dem allgemeinen Verfahren von H. Schmidt[12]) zur Darſtellung von Stibonſäuren entſpricht.

Darſtellung:

25,5 g friſch deſtilliertes m-Chloranilin werden in 180 ccm konz. Salzſäure in der Wärme gelöſt und mit 200 ccm Waſſer verdünnt. Die Löſung wird durch Eintragen von Eisſtücken abgekühlt. Ausfallendes, ſalzſaures m-Chloranilin ſtört nicht. Das Ganze wird unter Rühren und Kühlen mit Eis bei etwa — 5° mit 13,8 g Natriumnitrit (in 20%iger wäſſriger Löſung) diazotiert. Nach Beendigung der Diazotierung (Prüfung mit Kaliumjodidſtärkepapier) gibt man unter fortgeſetztem Rühren und Kühlen langſam eine Löſung von 29,1 g Antimontrioxyd in 170 ccm rauch. Salzſäure zu. Es entſteht augenblicklich ein hellgelber, kriſtalliner Niederſchlag von ($Cl . C_6H_4-N_2) . (SbCl_4$), der abgeſaugt und abgepreßt wird. Das Reaktionsprodukt zerſetzt ſich allmählich an der Luft, ſehr ſchnell bei Zugabe von Waſſer.

Zur weiteren Verarbeitung wird das Diazoniumdoppelſalz in einen Stutzen gebracht und mit 10%iger Natronlauge im Überſchuß verſetzt. Es tritt unter Braunfärbung ſtarke Stickſtoffentwicklung auf. Nach einem Tag filtriert man von dem braunen Rückſtand ab und fällt aus dem gelben Filtrat durch Neutraliſieren mit einer Mineralſäure die rohe, violett bis braun gefärbte m-Chlorphenylſtibonſäure aus. Die rohe Säure wird abgeſaugt, mit Waſſer ausgewaſchen und die feuchte, braune Paſte ohne weitere Trocknung in möglichſt wenig konz. Salzſäure heiß gelöſt. Bis auf einen geringen, ſchwarzen Rückſtand geht alles in Löſung. Man filtriert und verſetzt das Filtrat mit einer kaltgeſättigten Löſung von Ammoniumchlorid in konz. Salzſäure. Es fällt nach kurzer Zeit ein lachsfarbener, kriſtalliner Niederſchlag aus, der ab-

12) A. 421, 174—246.

gesaugt und mehrmals mit wenig konz. Salzsäure ausgewaschen wird. Die Verbindung ist das weiter unten beschriebene Ammonium-(m-chlorphenylo-pentachloro-stibanat)

$$(Cl \cdot C_6H_4\text{-}SbCl_5) \cdot NH_4 .$$

Mit Wasser hydrolysiert die Verbindung zu der farblosen m-Chlorphenylstibonsäure. Der flockige Niederschlag wird abgesaugt, gut mit Wasser ausgewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet.

Eigenschaften der Stibonsäure:

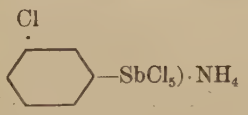
Die m-Chlorphenylstibonsäure ist ein farbloses, amorphes Pulver mit schwankendem Wassergehalt. Die Lösung der Säure in konz. Salzsäure gibt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff einen schwachgelben, flockigen Niederschlag. Sie ist in Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff, Äther und Ligroin unlöslich; schwerlöslich in Aceton, Methylalkohol, Äthylalkohol und Schwefelkohlenstoff, aber löslich in Chloroform, Dioxan, warmem Eisessig und warmem Essigsäureanhydr. In verd. und konz. Mineralsäuren wie in Alkalien ist die Säure leichtlöslich. Nach 2-tägigem Trocknen im Exsiccator über Phosphorpentoxyd ist die Verbindung gewichtskonstant. Der Gewichtsverlust beträgt etwa 8%.

Analyse:

1.) 0,1552 g Sbst. verbrauchten nach Aufschluß 10,77 ccm n/10 J-Lsg.
2.) 0,2436 g Sbst. verbrauchten nach Aufschluß 16,94 ccm n/10 J-Lsg.

$C_6H_6O_3ClSb$ Ber. Sb 42,99;
Gef. Sb 1.) 42,26;
2.) 42,36;

Ammonium-(m-chlorphenylo-pentachloro-stibanat)



Darstellung:

Die farblose m-Chlorphenylstibonsäure wird in wenig konz. Salzsäure warm gelöst und mit einer kaltgesättigten Lösung von Ammoniumchlorid in konz. Salzsäure versetzt. Nach einiger Zeit

fällt das Chlorofalz als hellgelber Niederfchlag aus. Die Kriftalle werden abgefaugt, mit wenig konz. Salzfäure ausgewafchen und auf Ton im Vakuum über Natronkalk 24 Std. lang getrocknet. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt über 240°.

Eigenfchaften:

In Waffer hydrolyfiert das Chlorofalz zu der farblofen m-Chlorphenylftibonfäure. Das Salz ift unlöslich in Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenftoff, Äther, Ligroin und Schwefelkohlenftoff; fchwerlöslich in Chloroform, Dioxan und Aceton; dagegen leichtlöslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, warmem Eiseffig und warmem Effigfäureanhydr.

Analyfe:

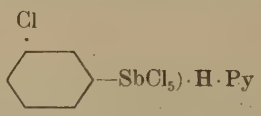
1.) 10,968 mg Sbft. gaben bei der Verbrennung
0,325 ccm N (24°; 757 mm)

2.) 6,168 mg Sbft. gaben bei der Verbrennung
0,182 ccm N (24°; 754 mm)

3.) 0,4705 g Sbft. verbrauchten bei der elektrometr. Titration
31,25 ccm n/10 $AgNO_3$-Lsg.

$C_6H_8NCl_6Sb$ Ber. N 3,27; Cl 41,36;
Gef. N 1.) 3,39; Cl 3.) 40,97;
2.) 3,36;

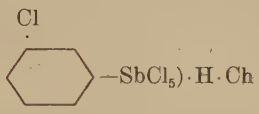
10. Pyridinium-(m-chlorphenylo-pentachloro-stibanat).



m-Chlorphenylftibonfäure wird in konz. Salzfäure gelöft und mit einer Löfung von 20 Tropfen Pyridin in 10 ccm rauch. Salzfäure verfetzt; es tritt fofort ein farblofer, kriftalliner Niederfchlag auf, der abgefaugt und auf Ton über Natronkalk im Exsiccator getrocknet wird. Das Chlorofalz entwickelt mit verd. Alkalien Pyridin. Löft man die Verbindung in verd. Salzfäure und leitet in die Löfung Schwefelwafferftoff ein, fo fällt ein faft farblofer, flockiger Niederfchlag aus.

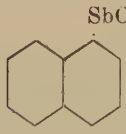
Analyse:
15,78 mg Sbſt. verbrauchten bei der elektrometr. Titration 1,61 ccm n/10 $AgNO_3$-Lsg.
$C_{11}H_{10}NCl_6Sb$ Ber. Cl 36,14;
Gef. Cl 36,18;

11. Chinolinium-(m-chlorphenylo-pentachloro-stibanat).



m-Chlorphenylſtibonſäure wird in konz. Salzſäure gelöſt und mit einer Löſung von 20 Tropfen Chinolin in 10 ccm rauch. Salzſäure verſetzt. Es fällt ein farbloſer, kriſtalliner Niederſchlag aus. Die Kriſtalle werden abgeſaugt und auf Ton über Natronkalk getrocknet. Mit verd. Alkalien gibt die Verbindung den charakteriſtiſchen Geruch nach Chinolin. Aus einer verd. Salzſäurelöſung fällt beim Einleiten von Schwefelwaſſerſtoff ein farbloſer, flockiger Niederſchlag aus.
Analyse:
28,30 mg Sbſt. verbrauchten bei der elektrometr. Titration 2,63 ccm n/10 $AgNO_3$-Löſung.
$C_{15}H_{12}NCl_6Sb$ Ber. Cl 32,79;
Gef. Cl 32,95;

12. α-Naphtylſtibonſäure

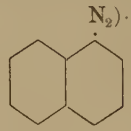


Die Säure wurde erſtmalig von W. Riddell und St. Basterfield durch Diazotierung von α-Naphtylamin und Umſatz mit Antimontrichlorid dargeſtellt [13]); R. und B. machen aber keine näheren Angaben. Ebenſo wenig geben F. F. Blicke und U. O.

13) Trans. Roy. Soc. Canada 1929, III, 45—52.

Oakdale[14]) bei der Darſtellung der Säure die Arbeitsmethode, die Ausbeute und die Zwiſchenkörper an. Da wir ſelbſt bei der Darſtellung der α-Naphtylſtibonſäure ſehr ſchlechte Ausbeuten feſtſtellen mußten, und zudem der Zwiſchenkörper ($C_{10}H_7$-N_2) . ($SbCl_4$) von May[15]) falſch formuliert und nur unrein erhalten worden war, weiterhin das zur Reinigung der Stibonſäure dargeſtellte Ammonium-(α-naphtylo-pentachloro-ſtibanat) ($C_{10}H_7$. $SbCl_5$) . NH_4 in der Literatur noch nicht erwähnt iſt, ſei im Folgenden die Darſtellung der α-Naphtylſtibonſäure ausführlich behandelt.

α-Naphtyldiazonium-(tetrachloro-ſtibiat)



Darſtellung:

57 g α-Naphtylamin werden in einem Gemiſch von 80 ccm rauch. Salzſäure und 800 ccm Waſſer eingetragen und das Ganze zum Sieden erhitzt. Die violett gefärbte Löſung wird mit Tierkohle aufgekocht, heiß filtriert und das farbloſe Filtrat durch Eintragen von Eis auf 0° abgekühlt. Ausfallendes α-Naphtylaminhydrochlorid ſtört bei der Weiterverabeitung nicht. Unter dauerndem Rühren werden dann 1000 ccm rauch. Salzſäure zugeſetzt (oder noch beſſer, Chlorwaſſerſtoff bis zur Sättigung eingeleitet). Die auf etwa — 9 bis — 10° abgekühlte Suspenſion wird mit 28 g Natriumnitrit (in 20%iger, wäſſriger Löſung) diazotiert. Die Diazotierung iſt nach einer halben Stunde beendet. Die hellgelbe, klare Diazoniumſalzlöſung wird in eine eisgekühlte Löſung von 58 g Antimontrioxyd in 600 ccm rauch. Salzſäure eingetragen. Es entſteht ſofort eine kriſtalline Fällung von goldgelben Nadeln. (May[15]) erhielt ein braunes, amorphes Pulver.) Der Niederſchlag

14) J. Amer. Chem. Soc. 55, 1198—1201.
15) J. Chem. Soc. London 101, 1039.

wird abgeſaugt, abgepreßt und über Ätznatron im Vakuum einen Tag lang getrocknet. Die Verbindung zerſetzt ſich bei 99—101°. Die Ausbeute beträgt etwa 100 g.

Wichtig für die Bildung der Anlagerungsverbindung iſt, daß in ſtark ſalzsr. Löſung gearbeitet wird, da anderenfalls Antimontrichlorid zur antimonigen Säure hydrolyſiert wird.

Analyſe des Diazoniumdoppelſalzes:

0,2103 g Sbſt. verbrauchten bei der elektrometr. Titration 20,17 ccm n/10 $AgNO_3$-Lsg.

0,4284 g Sbſt. verbrauchten nach Aufſchluß 20,26 ccm n/10 J-Lsg.

$C_{10}H_7N_2Cl_4Sb$ Ber. Cl 33,88; Sb 29,09;
Gef. Cl 34,01; Sb 28,80;

Eigenſchaften:

Im Tageslicht zerſetzt ſich das Diazoniumſalz langſam unter Grünfärbung. In der offenen Flamme verpufft die Verbindung. Das Salz läßt ſich leicht aus rauch. Salzſäure umkriſtallisieren. Es iſt leichtlöslich in kaltem Waſſer; mit warmem Waſſer tritt Zerſetzung ein. Löſt man das Diazoniumſalz in verd. Salzſäure und leitet Schwefelwaſſerſtoff ein, ſo fällt ein tiefroter (nicht orangener), flockiger Niederſchlag aus. In organiſchen Löſungsmitteln iſt das Salz unlöslich, außer in warmem Eiseſſig und warmem Eſſigſäureanhydrid. Mit Methylalkohol zerſetzt ſich die Verbindung ſchon in der Kälte.

Die Zerſetzung des Diazoniumdoppelſalzes zur Stibonſäure:

Um die Bedingungen für die beſte Ausbeute an α-Naphtylſtibonſäure zu ermitteln, wurden ſyſtematiſche Verſuche zur Zerſetzung des Diazoniumdoppelſalzes angeſtellt; die Zerſetzungsdauer bei allen Verſuchen betrug 24 Std.

1. konz. Salzsäure (1,13) in der Wärme		keine N_2-Entwicklung
2. verd. „ (1,05 auf dem Wasserbad		wenig „
3. „ „ + $CuSO_4$ „ „		langsame „
4. „ „ + Cu-Pulver „		„ „
5. Wasser auf dem Wasserbad		„ „

6. Pyridin in der Kälte [17]) starke N_2-Entwicklung
7. 30%ige wässrige Sodalösung in der Kälte, erst CO_2-Entwicklung, dann „ „
8. 10%ige wässr. Natronlauge auf dem Wasserbad sehr langsame „
9. „ „ „ in der Kälte unter Zusatz von Glycerin [18]) starke „
10. 20%ige wässrige Natronlauge in der Kälte „ „
11. 40%ige „ „ auf d. Wasserbad wenig „

Bei allen Verſuchen außer 1. trat Stickſtoffentwicklung auf; alle Verſuche außer 6. gaben bei der weiteren Aufarbeitung als Endprodukt anorganiſche Antimonverbindungen. Nur der Verſuch 6. lieferte eine geringe Ausbeute an α-Naphtylſtibonſäure; die Säure wurde einerſeits durch die Bildung des weiter unten beſchriebenen Ammonium-(α-naphtylo-pentachloro-ſtibanates), andererſeits durch die Entſtehung eines ſchwachgelben (nicht orangenen!) Niederſchlags mit Schwefelwaſſerſtoff in ſalzsr. Löſung nachgewieſen. Da aber die Zerſetzung durch Pyridin bei größeren Mengen des Diazoniumſalzes unter heftigem Verpuffen des Reaktionsproduktes erfolgt und zudem das Verfahren koſtſpielig iſt, ſo wurde mit 10%iger Natronlauge unter dauerndem Rühren in 8-tägiger Verſuchsdauer zerſetzt. Die Ausbeute an Stibonſäure war unter dieſen Umſtänden annehmbar.

α-Naphtylſtibonſäure.

Darſtellung:

100 g α-Naphtyldiazonium-(tetrachloro-ſtibiat) werden mit 3 l 10%iger wäſſriger Natronlauge 8 Tage lang unter dauerndem Rühren zerſetzt. Man filtriert von dem braunen, amorphen Rückſtand, der das Hauptreaktionsprodukt darſtellt, ab und neutraliſiert das hellgelbe Filtrat vorſichtig unter Kühlen mit Eis mit verd. Salzſäure. Es fällt ein flockiger, ſchmutzig weißer Niederſchlag aus, der abfiltriert und an der Luft auf Ton getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt im beſten Fall 4 g der rohen Säure. Zur Reinigung der rohen Stibonſäure wird ſie in möglichſt wenig konz. Salzſäure heiß gelöſt und die Löſung mit Tierkohle verſetzt und

17) Vgl. C. 1926, II, 1590.
18) Vgl. C. 1926, II, 1691.

filtriert. Zu dem gelben Filtrat wird feſtes Ammoniumchlorid gegeben. Nach einiger Zeit entſteht ein rotbrauner, kriſtalliner Niederſchlag, der abgeſaugt und abgepreßt wird. Das ſo erhaltene Ammonium-(α-naphtylo-pentachloro-ſtibanat) wird in viel Waſſer eingetragen; es tritt Hydrolyſe zur farbloſen α-Naphtylſtibonſäure ein, die abgeſaugt und 24 Stund. lang im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet wird.

Analyſe der Stibonſäure:

0,2998 g Sbſt. verbrauchten nach Aufſchluß 19,85 ccm n/10 J-Lsg.
$C_{10}H_9O_3Sb$ Ber. Sb 40,75;
Gef. Sb 40,33;

Eigenſchaften der Stibonſäure:

Die reine α-Naphtylſtibonſäure iſt ein farbloſes, ſprödes Pulver. In konz. Salzſäure iſt ſie mit gelber Farbe leichtlöslich; beim Erkalten fällt aus dieſer Löſung ein weißer, kriſtalliner Niederſchlag aus, — höchſtwahrſcheinlich α-Naphtylantimon(5)chlorid, — der unter Zuſatz von Methylalkohol ſich wieder auflöſt. Die Löſung der Stibonſäure in heißer, konz. Salzſäure gibt beim Einleiten von Schwefelwaſſerſtoff einen ſchwachgelben, flockigen Niederſchlag. Die Säure iſt leichtlöslich in Aceton, Eſſigſäureanhydr., Dioxan und warmem Eiseſſig; dagegen unlöslich in Methylalkohol, Tetrachlorkohlenſtoff und Petroläther.

Ammonium-(α-naphtylo-pentachloro-ſtibanat)

Darſtellung:

α-Naphtylſtibonſäure wird in möglichſt wenig konz. Salzſäure gelöſt. Der Löſung wird Tierkohle zugeſetzt und nach einiger Zeit das Ganze filtriert. Das gelbe Filtrat wird mit einer kaltgeſättigten Löſung von Ammoniumchlorid in verd. Salzſäure verſetzt. Nach einigen Stunden fällt ein orangeroter Niederſchlag aus. Die Kriſtalle werden abgeſaugt und über Natronkalk im Vakuum getrocknet. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt über 240°; bei etwa 200° beginnt das Chloroſalz zu ſublimieren.

Eigenſchaften:

Die Verbindung iſt ſchwerlöslich in konz. Salzſäure; unlöslich in allen organiſchen Löſungsmitteln; dagegen leichtlöslich in verd. Salzſäure. Wird die Verbindung in Waſſer eingetragen, ſo hydrolyſiert ſie zur α-Naphtylſtibonſäure.

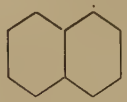
Analyſe:

37,60 mg Sbſt. verbrauchten bei der elektrometr. Titration 4,20 ccm n/10 $AgNO_3$-Lsg.

$C_{10}H_{11}NCl_5Sb$ Ber. Cl 39,91;
Gef. Cl 39,61;

13. Pyridinium-(α-naphtylo-pentachloro-stibanat)

$SbCl_5) \cdot H \cdot Py$



Darſtellung:

α-Naphtylſtibonſäure wird in wenig warmem Eiseſſig gelöſt. Die Löſung wird abgekühlt und mit einer Löſung von 20 Tropfen Pyridin in 10 ccm rauch. Salzſäure verſetzt. Nach einiger Zeit fällt ein ſchwachgelber, kriſtalliner Niederſchlag aus, der abgeſaugt und auf Ton über Natronkalk im Exsiccator getrocknet wird.

Eigenſchaften:

Das Pyridiniumſalz ſchmilzt bei 187—189°. Die Löſung der Verbindung in einem Gemiſch von gleichen Teilen Eiseſſig und konz. Salzſäure gibt beim Einleiten von Schwefelwaſſerſtoff einen hellgelben, flockigen Niederſchlag. Mit verd. Alkalien entwickelt die Verbindung ſchon in der Kälte den charakteriſtiſchen Geruch nach Pyridin. An der Luft zerſetzt ſie ſich nach einiger Zeit; die hellgelbe Farbe verblaßt; der Schmelzpunkt ſinkt und wird undeutlich.

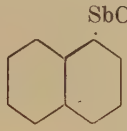
Analyſe:

5,578 mg Sbſt. gaben bei der Verbrennung 0,135 ccm N (20°; 751 mm).

12,73 mg Sbſt. verbrauchten bei der elektrometr. Titration 1,26 ccm n/10 $AgNO_3$-Lsg.

$C_{15}H_{13}NCl_5Sb$ Ber. N 2,77; Cl 35,03;
Gef. N 2,79; Cl 35,10;

14. Chinolinium-(α-naphtylo-pentachloro-ſtibanat)



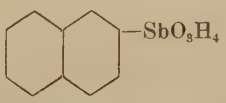
Darſtellung:

α-Naphtylſtibonſäure wird in heißer konz. Salzſäure gelöſt und die Löſung abgekühlt. Zu dem Ganzen wird eine Löſung von 20 Tropfen Chinolin in 10 ccm rauch. Salzſäure gegeben. Es fällt augenblicklich ein farbloſer Niederſchlag aus. Die Verbindung wird abgeſaugt und über Natronkalk im Exsiccator aufbewahrt. Eine Analyſe konnte wegen zu geringer Ausbeute an Ausgangsmaterial nicht ausgeführt werden.

Eigenſchaften:

Mit verd. Alkalien entwickelt das Chinoliniumſalz den charakteriſtiſchen Geruch nach Chinolin. Aus einer Löſung der Verbindung in Eiseſſig fällt Schwefelwaſſerſtoff einen ſchwachgelben, flockigen Niederſchlag aus.

15. β-Naphtylſtibonſäure.



Die Vorſchrift zur Darſtellung der β-Naphtylſtibonſäure von M. E. Brinnand, W. J. C. Dyke, W. H. Jones und W. J. Jones[19]) wird abgeändert; die **Darſtellung der β-Naphtylſtibonſäure** erfolgt analog der der α-Naphtylſtibonſäure:

19) J. Chem. Soc. London, 1932, 1815—1819.

Die wäſſrige, violette Löſung von β-Naphtylaminhydrochlorid wird in der Siedehitze mit Tierkohle entfärbt und filtriert. Das Filtrat wird diazotiert und die gelbbraune Löſung des Diazoniumſalzes in der Kälte wiederum mit Tierkohle behandelt und filtriert. Der farbloſen Löſung wird eine klare Löſung von Antimontrioxyd in rauch. Salzſäure zugeſetzt. Es fällt ein hellgelber, kriſtalliner Niederſchlag der Formel $(C_{10}H_7\text{-}N_2) . (SbCl_4)$ aus. Das Diazoniumdoppelſalz wird abgeſaugt, mehrmals mit rauchender Salzſäure ausgewaſchen und endlich über Natronkalk im Exsiccator getrocknet. Die Ausbeute beträgt 90% der theor.

Eigenſchaften des Diazoniumdoppelſalzes:

May [20]) beſchreibt die Verbindung als ein amorphes, braunes Pulver. Brinnand und Mitarbeiter [21]) machen gar keine Angaben über die Verbindung. Das Diazoniumdoppelſalz kriſtalliſiert in goldgelben Nadeln, die ſich unſcharf bei 100—120° zerſetzen. Die Verbindung iſt an der Luft ſehr beſtändig, im Gegenſatz zu den Angaben in der Literatur. Sie iſt in Eiseſſig und Eſſigſäureanhydr. farblos, in warmem Mehlyalkohol mit gelber Farbe leichtlöslich; dagegen unlöslich in Äthylalkohol, Benzol, Toluol, Chloroform, Tetrachlorkohlenſtoff, Äther, Petroläther, Dioxan, Schwefelkohlenſtoff, Aceton und kalter rauch. Salzſäure. Die Verbindung zerſetzt ſich mit Waſſer allmählich unter Braunfärbung.

Analyſe des Diazoniumdoppelſalzes:

57,40 mg Sbſt. verbrauchten bei der elektrometr. Titration 5,03 ccm n/10 $AgNO_3$-Löſung.

Ber. für $C_{10}H_7N_2Cl_4Sb$ Cl 33,88;

Ber. für $C_{10}H_7N_2Cl_4Sb + 2\,H_2O$ Cl 31,18; Gef. 31,07;

Die **Zerſetzung des Diazoniumdoppelſalzes** nach der Vorſchrift von Brinnand und ſeinen Mitarbeitern [21]) ergibt eine Ausbeute an β-Naphtylſtibonſäure von maximal 2% der theor. Syſtematiſche Verſuche zur Verbeſſerung der Ausbeute durch Zerſetzung des Diazoniumſalzes mit Waſſer, 20%iger Soda, 2 n wäſſrigen Ammo-

20) J. Chem. Soc. London, 101, 1039.

21) J. Chem. Soc. London, 1932, 1815—19.

niak, 10%iger, 20%iger und 40%iger Natronlauge ergaben keine höheren Ausbeuten.

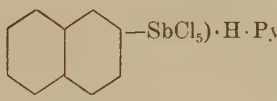
Darſtellung der β-Naphtylſtibonſäure:

β-Naphtyldiazonium-(tetrachloroſtibiat) wird mit 10%iger Natronlauge unter dauerndem Rühren in 8-tägiger Verſuchsdauer zerſetzt. Die weitere Aufarbeitung und Reinigung der Stibonſäure entſpricht vollkommen der ſchon oben beſchriebenen Darſtellungsweiſe der α-Naphtylſtibonſäure.

Eigenſchaften der β-Naphtylſtibonſäure:

Die reine Säure iſt ein farbloſes, ſprödes Pulver von hohem Schmelzpunkt. Sie löſt ſich leicht in heißer, konz. Salzſäure; beim Erkalten fällt aus dieſer Löſung ein farbloſer, kriſtalliner Niederſchlag aus, — höchſtwahrſcheinlich β-Naphtylantimon(5)chlorid, — der ſich an der Luft augenblicklich unter Dunkelfärbung zerſetzt. Längeres Erwärmen einer ſalzsr. Löſung der Stibonſäure führt zur Zerſetzung unter Bildung von β-Naphtol und anorganiſcher Antimonverbindung (Prüfung mit Schwefelwaſſerſtoff). Eine Löſung der Verbindung in Eiseſſig gibt beim Einleiten von Schwefelwaſſerſtoff einen hellgelben, flockigen Niederſchlag.

16. Pyridinium-(β-naphtylo-pentachloro-stibanat)



Darſtellung:

β-Naphtylſtibonſäure wird ohne Erwärmen in einem Gemiſch von 1 Tl. Eiseſſig und 1 Tl. konz. Salzſäure gelöſt; Ungelöſtes wird durch Zuſatz von wenig Waſſer in. Löſung gebracht. Das Ganze wird filtriert und das Filtrat mit einer Löſung von 20 Tropfen Pyridin in 10 ccm rauch. Salzſäure verſetzt. Es fällt ein ſchwachgelber, feinkriſtalliner Niederſchlag aus, der abgeſaugt und über Natronkalk im Exsiccator getrocknet wird. Das gebildete Pyridiniumſalz ſchmilzt und zerſetzt ſich unter Braunfärbung bei 200—202°.

Eigenſchaften:

Das Pyridiniumſalz iſt leichtlöslich in Methyl- und Äthylalkohol; jedoch fällt nach einiger Zeit aus der kalten Löſung ein farbloſer Niederſchlag aus; es bildet ſich höchſtwahrſcheinlich infolge Hydrolyſe β-Naphtylſtibonſäure zurück, da der Schmelzpunkt der neuen Verbindung über 260° ſteigt; auch entwickelt der farbloſe Niederſchlag mit verd. Alkalien keinen Geruch nach Pyridin mehr und gibt, in Eiſeſſig gelöſt, beim Einleiten von Schwefelwaſſerſtoff einen hellgelben Niederſchlag von aromatiſchem Antimonſulfid.

In faſt allen organiſchen Löſungsmitteln iſt das Pyridiniumſalz unlöslich, außer in Aceton, Eiſeſſig, Eſſigſäureanhydr. und Dioxan. Aus Eiſeſſig bzw. Eſſigſäureanhydr. Löſung kriſtalliſieren beim Eindunſten über Natronkalk im Vakuum geruchloſe, farbloſe Subſtanzen aus, die mit verd. Alkali kein Pyridin mehr entwickeln, beim Erhitzen Eſſigſäure abgeben und aus Eiſeſſiglöſung beim Einleiten von Schwefelwaſſerſtoff einen hellgelben Niederſchlag erzeugen; höchſtwahrſcheinlich liegt in beiden Fällen ein Acetat der Reihe vor. Das Pyridiniumſalz zeigt mit verd. Alkalien und Schwefelwaſſerſtoff die charakteriſtiſchen Reaktionen der aromatiſchen Chloroſalze.

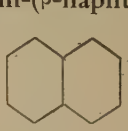
Analyſe:

58,11 mg Sbſt. verbrauchten bei der elektrometr. Titration 5,73 ccm n/10 $AgNO_3$-Lsg.

0,1860 Sbſt. verbrauchten nach Auffchluß 7,35 ccm n/10 J-Lsg.

$C_{15}H_{13}NCl_5Sb$ Ber. Cl 35,03; Sb 24,06;
Gef. Cl 34,97; Sb 24,06;

17. Chinolinium-(β-naphtylo-pentachloro-ſtibanat)



Darſtellung:

β-Naphtylſtibonſäure wird bei Waſſerbadtemperatur in wenig Eiſeſſig gelöſt und mit Tierkohle verſetzt. Nach 10 min. wird das Ganze filtriert und zum Filtrat eine Löſung von 20 Tropfen Chi-

nolin in 10 ccm rauch. Salzsäure gegeben, die zur Entfärbung 20 Min. lang in der Kälte mit Tierkohle behandelt und dann filtriert worden ist. Es fällt ein hellgelber, feinkristalliner Niederschlag aus, der sich nach einiger Zeit absetzt. Die Kristalle werden abgesaugt und auf Ton über Natronkalk mehrere Tage getrocknet. Das Chinoliniumsalz erweicht bei 110°; bei etwa 140° beginnt die Verbindung sich dunkel zu färben und schmilzt endlich bei 174—176° unter Zersetzung.

Eigenschaften:

Das Chinoliniumsalz ist leichtlöslich in Aceton, Essigsäureanhydr., warmem Eisessig, warmem Methyl- und Äthylalkohol, mit der Einschränkung, daß Methyl- und Äthylalkohol nach einiger Zeit das Chlorosalz zur farblosen, unlöslichen Stibonsäure zersetzen. In kaltem Eisessig ist die Verbindung schwerlöslich; in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Äther, Ligroin und Dioxan unlöslich. Ebenso ist das Chlorosalz unlöslich in konz. Salzsäure. Durch Wasser und wässrige Soda wird die Verbindung zur farblosen Stibonsäure hydrolysiert. Aus einer heißen Lösung des Chinoliniumsalzes in gleichen Teilen Eisessig und konz. Salzsäure fällt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff ein hellgelber Niederschlag aus. Bei der Behandlung der Verbindung mit verd. Alkalien entwickelt sich Chinolin.

Analyse:

58,40 mg Sbst. verbrauchten bei der elektrometr. Titration 5,18 ccm n/10 $AgNO_3$-Lösung.

$C_{19}H_{15}NCl_5Sb$ Ber. Cl 31,87;
Gef. Cl 31,45;

18. Pyridinium-(β-naphtylo-pentabromo-stibanat)

Darstellung:

Zu einer Lösung von β-Naphtylstibonsäure in Eisessig wird ein gleiches Volumen einer 40%igen, wässrigen Bromwasserstofflösung

gegeben und das Ganze einige Zeit auf dem Waſſerbad mit Tierkohle behandelt. Die heiße Löſung wird von der Tierkohle abfiltriert und das hellgelbe Filtrat mit einer Löſung von 20 Tropfen Pyridin in 10 ccm 40%iger, wäſſriger Löſung von Bromwaſſerſtoff, die vor der Verwendung ebenfalls mit Tierkohle gereinigt worden iſt, verſetzt. Nach einiger Zeit beginnt ein roter, kriſtalliner Niederſchlag auszufallen; er wird nach einem Tag abgeſaugt und auf Ton über Natronkalk im Exsiccator getrocknet. Die Ausbeute iſt ſehr gering. Der Schmelzpunkt der aus Aceton umkriſtalliſierten Verbindung liegt bei 193—195°.

Eigenſchaften:

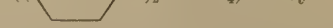
Die Verbindung läßt ſich aus Aceton umkriſtalliſieren; dabei hellt ſich die Farbe etwas auf; der Körper iſt orangerot. Das Bromoſalz zeigt die charakteriſtiſchen Reaktionen der aromatiſchen Halogenoſalze mit verd. Alkalien (Pyridinentwicklung) und mit Schwefelwaſſerſtoff (gelber, flockiger Niederſchlag). Das Salz iſt leicht löslich in Eiseſſig.

Analyſe:

11,60 mg Sbſt. gaben bei der Verbrennung 0,190 ccm N (21°; 766 mm).
50,10 mg Sbſt. verbrauchten bei der elektrometr. Titration 3,42 ccm n/10 $AgNO_3$-Lsg.

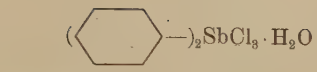
$C_{15}H_{13}NBr_5Sb$ Ber. N 1,92; Br 54,85;
Gef. N 1,92; Br 54,56;

19. Pyridinium-(diphenylo-tetrachloro-stibanat)



Nach der Vorſchrift von H. Schmidt[22]) wird zunächſt aus der Phenylſtibonſäure das ſchon auf anderem Wege von Michaelis und Reeſe[23]) erhaltene Diphenylantimon(5)chlorid vom Schmelzpunkt 176—77° (Literatur 175°) hergeſtellt:

22) A. 421, 200.
23) A. 233, 59.



Das Chlorid iſt, wie zur Ergänzung der Literaturangaben bemerkt ſei, in verd. Alkalien, Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Eisеſſig, Eſſigſäureanhydr., warmem Benzol, warmem Tetrachlorkohlenſtoff, warmem Dioxan, Chloroform und Äther leichtlöslich; unlöslich in Waſſer und kalter konz. Salzſäure. Aus heißer konz. Salzſäure läßt es ſich umkriſtallisieren.

Das Diphenylantimon(5)chlorid dient nun als Ausgangskörper zur Darſtellung des Pyridinium-(diphenylo- tetrachloro-ſtibanats); H. Schmidt hat ſeinerzeit Diphenylantimon(5)chlorid in heißer Salzſäure gelöſt und zu der Löſung Pyridin zugeſetzt; er erhielt einen Niederſchlag, den er aber nicht weiter unterſuchat hat. [24])

Man verfährt zur **Darſtellung des Chloroſalzes** zweckmäßig folgendermaßen: Diphenylantimon(5)chlorid wird in kaltem Aceton gelöſt und eine Löſung von 20 Tropfen Pyridin in 10 ccm rauch. Salzſäure zugegeben. Es fällt ſofort ein farbloſer, feinkriſtalliner Niederſchlag aus, der abgeſaugt und über Natronkalk im Exsiccator getrocknet wird. Das Pyridiniumſalz zerſetzt ſich bei 265°. Die Ausbeute iſt nahezu gleich der theor.

Eigenſchaften:

Mit verd. Alkalien entwickelt die Verbindung Pyridin. Sie iſt unlöslich in verd. Salzſäure; aus ihrer heißen Löſung in Eisеſſig fällt beim Einleiten von Schwefelwaſſerſtoff ein hellgelber Niederſchlag aus.

Analyſe:

64,75 mg Sbſt. verbrauchten bei der elektrometr. Titration 5,23 ccm n/10 $AgNO_3$-Lsg.

0,3542 g Sbſt. verbrauchten nach Aufſchluß 13,78 ccm n/10 J-Lsg

$C_{17}H_{16}NCl_4Sb$ Ber. Cl 28,50; Sb 24,47;
Gef. Cl 28,64; Sb 23,69;

24) A. 421, 187.

20. Verſuch zur Darſtellung von Pyridinium-(triphenylo-trichloro-stibanat)

Triphenylantimon(5)chlorid [25]) vom Schmelzpunkt 139° (Literatur 143°) wurde in Aceton gelöſt und vorſichtig mit einer Löſung von 20 Tropfen Pyridin in 10 ccm rauch. Salzſäure verſetzt. Es entſtand ſofort ein farbloſer, kriſtalliner Niederſchlag, der abgeſaugt und über Natronkalk getrocknet wurde. Der Niederſchlag war unlöslich in Waſſer, verd. Alkalien und Salzſäure. Beim Erwärmen mit Alkalien wurde kein Pyridin entwickelt. Der Schmelzpunkt lag nach einmaligem Umkriſtalliſieren bei 138—139°. Ein Miſchſchmelzpunkt der erhaltenen Verbindung mit dem Ausgangsmaterial zeigte keine Schmelzpunkterniedrigung. Die Löslichkeit des Niederſchlags war identiſch mit der des Triphenylantimon(5)chlorids.

Analyſe:

49,32 mg Sbſt. verbrauchten bei der elektrometr. Titration 2,29 ccm n/10 $AgNO_3$-Lsg.

$C_{18}H_{15}Cl_2Sb$ Ber. Cl 16,73;
Gef. Cl 16,42;

25) Michaelis und Reeſe A. 233, 44. Das Präparat wurde in liebenswürdiger Weiſe mir von Herrn Dr. Schneider zur Verfügung geſtellt.

Aromatische Arsenverbindungen.

21. p-Dimethylaminophenyl-arsinoxyd

p-Dimethylaminophenylarſinoxyd wurde erſtmals von Michaelis und Rabinerson[1]) dargeſtellt und als amorphes, farbloſes Pulver vom Schmelzpunkt 75° beſchrieben. Später wiederholten H. Raudnitz und H. Heller[2]) teilweiſe die Arbeiten von Michaelis und ſeinem Mitarbeiter und bezeichneten das Arſinoxyd als feinkriſtallines Pulver, das bei 95° ſchmilzt. In der nachfolgenden Beſchreibung wird von mir eine abgeänderte Darſtellungsweiſe des Arſinoxyds angegeben; es wurde im Gegenſatz zu den Angaben der genannten Autoren in ſehr gut ausgebildeten, farbloſen Kriſtallen vom Schmelzpunkt 198° erhalten.

Darſtellung:

20 g friſch deſtilliertes Dimethylanilin werden in einem Schliffkolben mit Kühler unter Feuchtigkeitsausſchluß mit 50 g Arſentrichlorid zuſammengegeben. Es tritt ſtarke Wärmeentwicklung auf. Das Reaktionsgemiſch wird unter häufigem Schütteln 1 Std. lang auf dem Waſſerbad erhitzt. Der noch warme, gelbe Syrup wird dann allmählich in 400 ccm kaltes Waſſer unter Umrühren eingetragen und ſo gelöſt. Geringe Mengen ungelöſter arſeniger Säure werden abfiltriert. Das kalte Filtrat wird mit 30%iger Natronlauge im Überſchuß verſetzt, bis der reichlich ausgeſchiedene Niederſchlag ſich zum größten Teil wieder gelöſt hat. Das Ganze wird durch ein Faltenfilter von dem Niederſchlag befreit (Tris-dimethylaminophenylarſin) und das Filtrat zur Beſeitigung des überſchüſſigen Dimethylanilins im Scheidetrichter mehrmals ausgeäthert und zum Schluß zweckmäßig nochmals filtriert. Leitet man nun in das klare,

1) A. 270, 140.
2) B. 60, I, 743.

farblose Filtrat Kohlendioxyd ein, so fällt nach einiger Zeit p-Dimethylaminophenylarsinoxyd als flockiger, weißer Niederschlag aus, der abgesaugt, bis zur Alkalifreiheit mit Wasser gewaschen und endlich auf Ton im Vakuum 2—3 Tage lang über Phosphorpentoxyd getrocknet wird.

Das rohe Arsinoxyd hat keinen charakteristischen Schmelzpunkt; bei 5 getrennt ausgeführten Darstellungen schwankten die Taupunkte zwischen 70—77° (im Mittel 73°) und die unscharfen Schmelzpunkte zwischen 88—93° (im Mittel 90°).

Analyse des rohen Arsinoxyds:

0,1616 g Sbst. gaben bei der Verbrennung 0,2648 g CO_2 und 0,0784 g H_2O

0,1436 g Sbst. gaben nach Aufschluß 0,1017 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_8H_{10}ONAs$ Ber. C 45,49; H 4,78; As 35,52;
Gef. C 44,69; H 5,43; As 34,19;

Eigenschaften des rohen Arsinoxyds:

Das Oxyd ist leicht löslich in verd. Säuren und starken Alkalien, dagegen unlöslich in Wasser und wässrigem Alkalikarbonat. In Chloroform, Benzol, Aceton, Eisessig, Essigsäureanhydr., warmem Tetrachlorkohlenstoff und Dioxan löst sich die Verbindung leicht; schwerer in Schwefelkohlenstoff, Methyl- und Äthylalkohol; gänzlich unlöslich ist sie in Äther und Ligroin. Beim Umkristallisieren aus Äthylalkohol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Benzol werden Schmieren erhalten. Aus einer Lösung des Oxyds in Eisessig oder Essigsäureanhydr. kristallisiert nach einigen Stunden eine farblose Verbindung aus, — höchstwahrscheinlich ein Acetat. In Dioxanlösung erleidet das Arsinoxyd eine Oxydation zur p-Dimethylaminophenylarsonsäure, die nach einiger Zeit kristallin ausfällt und analysiert werden konnte. Zum Umkristallisieren des rohen p-Dimethylaminophenylarsinoxyds kommen also von den erwähnten organischen Lösungsmitteln nur Aceton und Schwefelkohlenstoff in Betracht.

Umkristallisieren aus Aceton:

Rohes p-Dimethylaminophenylarsinoxyd wird in kaltem Ace-

ton gelöſt und unverzüglich abfiltriert. Nach kurzer Zeit, — beim Erwärmen augenblicklich, — fällt aus dem Filtrat ein farbloſer, kriſtalliner Niederſchlag aus, der abgeſaugt und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet wird. Der Schmelzpunkt liegt bei 195—97°; aus heißem Benzol oder viel Aceton umkriſtalliſiert, ſchmilzt die Verbindung bei 194—196°.

Die oben erwähnten Löslichkeitseigenſchaften des rohen Arſinoxyds treffen auch für das aus Aceton umkriſtalliſierte Oxyd zu. Wird 1 g des Arſinoxyds in 2 ccm konz. Salzſäure gelöſt und die Löſung mit 1 ccm rauch. Salzſäure verſetzt, ſo entſteht nach einiger Zeit ein farbloſer Kriſtallbrei von p-Dimethylaminophenylarſinchlorid-hydrochlorid [3])

Die Kriſtalle ſchmelzen nach dem Auswaſchen mit konz. Salzſäure und nach dem Trocknen im Vakuum über Ätznatron bei 115 bis 115,5° (Literatur 116°). Das Chlorid iſt identiſch mit dem aus dem rohen Arſinoxyd auf gleichem Wege erhaltenen Chlorid.

Die Molekulargewichtsbeſtimmung des umkriſtalliſierten Arſinoxyds, die nach R a ſt in Kampfer, außerdem auch in Chloroform ausgeführt wurde, erbrachte den Beweis für ſeinen monomolekularen Aufbau.

1.) 0,592 mg Sbſt. in 28,666 mg Kampfer (k=40,0°) ergaben eine Depreſſion von 3,3°.

2.) 0,214 mg Sbſt. in 15,880 mg Kampfer ergaben eine Drepreſſion von 2,4°.

3.) 0,1142 g Sbſt. in 27,2 g Chloroform (K = 3,8°) ergaben eine Depreſſion von 0,070°.

$C_8H_{10}ONAs$ Ber. Molekulargewicht 211,05

Gef. Molekulargewicht 1.) 249

2.) 224

3.) 227

3) Michaelis und Rabinerson, A. 270, 142.

Analyſe des aus Aceton umkriſtalliſierten Arſinoxyds:

4,759 mg Sbſt. ergaben bei der Verbrennung 8,030 mg CO_2 und 2,100 mg H_2O.

0,3227 g Sbſt. gaben nach Auffchluß 0,2298 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_8H_{10}ONAs$ Ber. C 45,49; H 4,78; As 35,52.
Gef. C 46,01; H 4,94; As 34,38;

Umkriſtalliſieren des rohen Arſinoxyds aus Schwefelkohlenſtoff:

Rohes p-Dimethylaminophenylarſinoxyd wird in kaltem Schwefelkohlenſtoff gelöſt und filtriert. Aus dem Filtrat kriſtalliſieren beim langſamen Eindunſten des Löſungsmittels farbloſe, gut ausgebildete Nadeln aus, die abgeſaugt und über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet werden. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 195—198°.

Eigenſchaften:

Die oben angegebenen Löslichkeitseigenſchaften des rohen wie auch des aus Aceton umkriſtalliſierten Arſinoxyds treffen ebenfalls für das aus Schwefelkohlenſtoff erhaltene Oxyd zu. Auch läßt ſich das Arſinoxyd aus Schwefelkohlenſtoff durch Behandeln mit konz. und rauch. Salzſäure in das bekannte p-Dimethylaminophenylarſinchlorid-hydrochlorid vom Schmelzpunkt 116—116,5° überführen. Eine Molekulargewichtsbeſtimmung des Oxyds nach Raſt in Kampfer erwies ſeine Monomolekularität.

1,220 mg Sbſt. in 25,428 mg Kampfer (k=40,0°) gelöſt, gaben eine Depreſſion von 9,8°.

$C_8H_{10}ONAs$ Ber. Molekulargewicht 211,05;
Gef. Melokulargewicht 195,8;

Analyſe:

4,918 mg Sbſt. ergaben bei der Verbrennung 8,210 mg CO_2 und 2,110 mg H_2O.

0,2274 g Sbſt. gaben nach Auffchluß 0,1631 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_8H_{10}ONAs$ Ber. C 45,49; H 4,78; As 35,52;
Gef. C 45,53; H 4,80; As 34,62;

Für alle nachfolgenden Verſuche wird als Ausgangsverbindung das aus Schwefelkohlenſtoff umkriſtalliſierte p-Dimethylamino-phenylarſinoxyd verwendet.

22. p-Arſenoſophenyl-trimethyl-ammoniumjodid.

Darſtellung:

p-Dimethylaminophenylarſinoxyd wird mit der 3—4fachen Gewichtsmenge Methyljodid 3 Stunden lang unter Feuchtigkeitsausſchluß in einem Schliffkolben mit Rückflußkühler in der Wärme behandelt. Es bildet ſich eine gelborangene, kriſtalline Verbindung, die nach Beendigung der Reaktion möglichſt ſchnell abgeſaugt und in einen Vakuumexsiccator über Chlorcalcium getrocknet wird, da das Methylierungsprodukt an der Luft ziemlich ſchnell ſeine orangene Farbe unter Zerſetzung verliert.

Eigenſchaften:

Der Schmelzpunkt des friſch bereiteten Methylierungsproduktes liegt bei 139,5—140°. Die Verbindung iſt in Methylalkohol mit hellgelber Farbe, in Äthylalkohol farblos, in warmem Eiseſſig und warmem Eſſigſäureanhydr. mit roter Farbe leichtlöslich; in den übrigen organiſchen Löſungsmitteln wie Benzol, Toluol, Chloroform, Tetrachlorkohlenſtoff, Ligroin, Aceton, Äther, Dioxan und Schwefelkohlenſtoff iſt das methylierte Arſinoxyd unlöslich.

In Waſſer und verd. Säuren löſt ſich die Verbindung gut; jedoch läßt ſie ſich nicht aus Waſſer umkriſtalliſieren. Auch ein Verſuch, das Methylierungsprodukt in Äthylalkohol zu löſen und mit Äther wieder auszufällen, ſcheiterte, da der entſtandene, flockige, farbloſe Niederſchlag ſich an der Luft augenblicklich zu roten Schmieren zerſetzte.

Analyſe:

1.) 0,2980 g Sbſt. ergaben nach Aufſchluß 0,1990 g AgJ.

2.) 60,40 mg Sbſt. verbrauchten bei der elektrometr. Titration 1,71 ccm n/10 $AgNO_3$-Lsg.

$C_9H_{13}ONAsJ$ Ber. J 35,94;
Gef. J 1.) 36,10;
2.) 35,93;

Anlagerungsverbindungen an das methylierte Produkt:

Da das mit Methyljodid erhaltene Reaktionsprodukt von unbeſtändiger Natur iſt, ſo wurde verſucht, ſtabile Anlagerungsverbindungen herzuſtellen.

Eine friſchbereitete, wäſſrige Löſung des methylierten Arſinoxyds wurde mit einer 5%igen Löſung von **Platinchlorwaſſerſtoffſäure** $H_2(PtCl_6)$ verſetzt; es fiel ein gelber Niederſchlag aus, der ſich ſehr bald unter Braun- und Schwarzfärbung und Ausſcheiden von metalliſchem Platin zerſetzte.

Wurde eine wäſſrige Löſung des Methylierungsproduktes mit 3%igem, wäſſrigem **Natriumhexachloroplateat** $Na_2(PtCl_6)$ verſetzt, ſo entſtand ebenfalls ein hellgelber Niederſchlag, der ſich aber unter Ausſcheiden von metalliſchem Platin nach kurzer Zeit zerſetzte.

Mit **Merkurikaliumjodid** $K_2(HgJ_4)$ bildet das methylierte Arſinoxyd eine beſtändige Anlagerungsverbindung von wechſelnder Zuſammenſetzung. Zu ihrer Darſtellung wird eine friſch bereitete, wäſſrige Löſung des Methylierungsproduktes mit einer 5%igen wäſſrigen Löſung von Merkurikaliumjodid, die kein überſchüſſiges Jodkalium enthalten darf, verſetzt. Es fällt ein ſchwachgelber, amorpher Niederſchlag aus, der abgeſaugt und über Phosphorpentoxyd 2 Tage lang getrocknet wird.

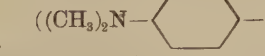
Die Anlagerungsverbindung iſt in Waſſer, verd. Ammoniak, verd. Eſſigſäure und verd. Schwefelſäure unlöslich. Verd. Alkalien löſen ſie in der Kälte, zerſetzen ſie aber in der Wärme unter Dunkelfärbung. In den meiſten organiſchen Löſungsmitteln iſt die Verbindung unlöslich, ausgenommen in Methylalkohol und Eſſigſäureanhydr. Der Schmelzpunkt iſt undeutlich; bei etwa 130° erweicht die Verbindung unter beginnender Grünfärbung; bei etwa 150° hat ſie ſich vollſtändig zu einem grünen Öl zerſetzt. Die Analyſen von mehreren getrennt dargeſtellten Produkten ergaben keine einheitlichen Reſultate.

Mit 70%iger **Überchlorſäure** bildet ſich aus p-Arſenoſophenyl-trimethyl-ammoniumjodid ein neues Salz. Das methylierte Arſinoxyd wird in wenig Waſſer gelöſt und in der Kälte ſo lange vorſichtig mit 70%iger Überchlorſäure verſetzt, bis eben ein bleibender Niederſchlag auftritt. Das Ganze wird im Vakuumexsiccator über Chlorcalcium der Kriſtalliſation überlaſſen. Nach etwa zwei Tagen haben ſich hellgelbe Kriſtalle abgeſchieden. Die Ausbeute iſt ſehr gering. Die Verbindung zerſetzt ſich bei 106—108°. In der offenen Flamme verpufft ſie (Perchlorat). Aus einer Löſung des Salzes in verd. Schwefelſäure wird mit Chlorwaſſer Jod in Freiheit geſetzt. Die Löſung der Verbindung in verd. Salzſäure gibt beim Einleiten von Schwefelwaſſerſtoff keine Fällung. Ebenſo ſcheidet eine Silbernitratlöſung aus der ſalpeterſauren Löſung des Perchlorats keinen Niederſchlag von Jodſilber aus, im Gegenſatz zu dem Verhalten der Ausgangsverbindung.

23. Verſuch zur Darſtellung eines Chloroſalzes des p-Dimethylaminophenylarſen(3)chlorids.

p-Dimethylaminophenylarſinoxyd bzw. p-Dimethylaminophenylarſinchlorid-hydrochlorid [4]) wurde in Eiseſſig gelöſt. Zu der Löſung wurde wenig rauch. Salzſäure gegeben und das Ganze mit einer Löſung von 20 Tropfen Pyridin in 10 ccm rauch. Salzſäure verſetzt. Auch bei der Anwendung eines Überſchuſſes an ſalzsr. Pyridin trat keine Veränderung in der Löſung auf. Nach einigen Tagen bildeten ſich im Exsiccator über Natronkalk farbloſe Kriſtalle vom Schmelzpunkt 113—114°. Die Verbindung entwickelte mit verd. Alkalien kein Pyridin; es lag alſo kein Pyridiniumſalz vor. Vielmehr bewies ein Miſchſchmelzpunkt des erhaltenen Produktes mit Arſinchlorid, daß p-Dimethylaminophenylarſinchlorid-hydrochlorid zurückerhalten worden war.

24. Tris-(p-dimethylaminophenyl)-arſinperchlorat.



Als Ausgangsverbindung zur Darſtellung des Perchlorats kann

4) Michaelis und Rabinerson A. 270, 142.

das tertiäre Arsin **Tris-(p-dimethylaminophenyl)arsin** [5]) dienen, das als Nebenprodukt bei der Darstellung des p-Dimethylaminophenylarsinoxyds anfällt. In Ergänzung zu den Literaturangaben sei erwähnt, daß die Bildung von tertiärem Arsin von der Dauer der in der Wärme durchgeführten Kondensation von Arsentrichlorid mit Dimethylanilin abhängig ist. Im Gegensatz zu den Angaben von Michaelis und Rabinerson [6]) steigt die Ausbeute an tertiärem Arsin mit der Kondensationsdauer. Zur Isolierung der Verbindung wird das in Wasser gelöste Reaktionsprodukt filtriert und das Filtrat mit einem Überschuß von 30%iger Natronlauge versetzt. Das tertiäre Arsin bleibt als harziger Rückstand zurück, der abfiltriert und auf Ton an der Luft getrocknet wird. Das harzige Produkt wird mit Chloroform im Soxhlet ausgezogen. Aus der extrahierten Lösung fällt auf Zusatz von Äthylalkohol das tertiäre Arsin aus; man kristallisiert es mehrmals aus heißem Äthylalkohol um. Der Schmelzpunkt liegt bei 240°.

Analyse:

0,2600 g Sbst. ergaben bei der Verbrennung 0,6353 g CO_2 und 0,1661 g H_2O.

0,1387 g Sbst. gaben nach Aufschluß 0,0488 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_{24}H_{30}N_3As$ Ber. C 66,21; H 6,95; As 17,22;
Gef. C 66,64; H 7,15; As 16,98;

Perchlorat:

Das Perchlorat läßt sich auf 2 verschiedenen Wegen darstellen. Einmal diente als Ausgangsverbindung das oben beschriebene tertiäre Arsin, ein anderes Mal das primäre Asinoxyd bzw. sein Chlorid.

1. Darstellung:

Das tertiäre Arsin wird tropfenweise solange mit 70%iger Überchlorsäure versetzt, bis sich eben alles gelöst hat. Nach einigen Stunden kristallisieren aus der Lösung farblose, gut ausgebildete Rhomboeder. Unter besonders günstigen Bedingungen tritt das

5) Michaelis und Rabinerson A. 270, 145 und H. Raudnitz und H. Heller B. 60, I. 747.

6) A. 270, 145 und H. Raudnitz und H. Heller B. 60, I, 747.

Perchlorat bei längerem Reiben mit einem Glasstab plötzlich als farbloser Kristallbrei auf.

Eigenschaften:

Das Perchlorat zersetzt sich bei 218—220°. Es ist leichtlöslich in Wasser; durch viel Wasser oder wässrige Soda wird es zum tertiären Arsin hydrolysiert, das als flockiger, farbloser Niederschlag ausfällt und bei 238° schmilzt; ein Mischschmelzpunkt der hydrolysierten Verbindung mit dem tertiären Arsin ergab keine Depression. Das Perchlorat verpufft in der offenen Flamme sehr heftig.

Analyse:

13,512 mg Sbst. gaben bei der Verbrennung 0,565 ccm N_2 (20°; 766 mm)

0,1248 g Sbst. verbrauchten nach Aufschluß 2,98 ccm n/10 Jodlsg.

$C_{24}H_{30}N_3As + 4\,HClO_4$ Ber. N 5,02; As 8,96;
Gef. N 4,91; As 8,95;

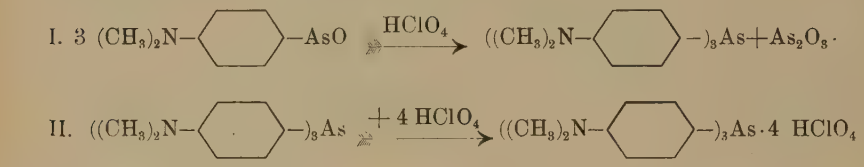
2. Darstellung:

p-Dimethylaminophenylarsinoxyd oder dessen Chlorid wird auf einem Uhrglas solange tropfenweise mit 70%iger Überchlorsäure versetzt, bis eben alles Arsinoxyd bzw. Chlorid in Lösung gegangen ist. Nach einigen Stunden bilden sich farblose Kristalle. Man kann deutlich Rhomboeder und regul. Oktaeder unterscheiden. Wird zuviel Überchlorsäure angewandt, so treten nur die Oktaederkristalle auf. Die beiden Kristallformen lassen sich leicht mechanisch von einander trennen. Sie werden zwischen gehärtetem Filtrierpapier und dann über Natronkalk im Exsiccator getrocknet.

Die **regul. Oktaeder** sind nichts anderes als **Arsentrioxyd.** Aus einer salzsr. Lösung der Kristalle fällt Schwefelwasserstoff gelbes Arsentrisulfid. In der offenen Flamme verpufft die Verbindung nicht, im Gegensatz zu dem Perchlorat. Auch die Stickstoffprobe nach Lasseigne verläuft negativ. Ein Überschuß an Überchlorsäure wirkt höchstwahrscheinlich spaltend auf das Arsinoxyd ein:

denn im Filtrat der abgesaugten Kristalle ist deutlich Dimethylanilin beim Versetzen mit verd. Alkalien nachweisbar.

Die **Rhomboeder** erwieſen ſich als das geſuchte **Perchlorat.** Das Salz verpuffte heftig in der offenen Flamme. Es ſinterte bei etwa 110° zuſammen, erweichte bei 120—130° und erſtarrte dann wieder bei etwa 150°; bei etwa 200° begann es ſich langſam dunkel zu färben und ſchmolz bei 218—220° unter plötzlicher Zerſetzung. Durch eine wäſſrige Löſung wurde das Perchlorat zu einem flockigen, farbloſen Niederſchlag hydrolyſiert, der ſich nach dem Abſaugen und Trocknen über Chlorcalcium als tertiäres Arſin erwies (Schmelzpunkt 238°). Ein Miſchſchmelzpunkt des Hydrolyſierungsproduktes mit tertiärem Arſin ergab keine Depreſſion. Wir müſſen folgenden Reaktionsverlauf annehmen:



Analyſe:

4,800 mg Sbſt. gaben bei der Verbrennung 0,210 ccm N_2 (21,5°; 765 mm)

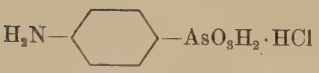
0,1357 g Sbſt. verbrauchten nach Aufſchluß 3,13 ccm n/10 J-Lsg.

$C_{24}H_{30}N_3As \cdot 4\,HClO_4$ Ber. N 5,02; As 8,96;
Gef. N 5,01; As 8,65;

25. Verſuch zur Darſtellung eines Chloroſalzes des p-Aminophenylarſen(5)chlorids.

p-Aminophenylarſonſäure wurde in heißer, konz. Salzſäure gelöſt und die Löſung mit einer ſalzſr. Pyridinlöſung verſetzt. Es entſtand ein farbloſer, kriſtalliner Niederſchlag, der abgeſaugt und über Natronkalk getrocknet wurde.

Verd. Alkalien entwickelten aus dem Salz erſt beim Erhitzen Spuren von Pyridin (Verunreinigung). Aus einer heißen, ſalzſr. Löſung der Verbindung fällt Schwefelwaſſerſtoff einen farbloſen Niederſchlag von aromatiſchem Arſenſulfid. Es lag das Hydrochlorid der Arſanilſäure



vom Schmelzpunkt 260° vor; ein Chlorofalz war nicht entftanden.

Analyfe:

0,1645 g Sbft. verbrauchten bei der elektrometr. Titration 6,74 ccm n/10 $AgNO_3$-Lsg.

$C_6H_9O_3NClAs$ Ber. Cl 13,99;
Gef. Cl 14,52;

Zum Vergleich wurde das bekannte Arfanilfäure-hydrochlorid[7]) nach einer einfachen, in der Literatur nicht erwähnten Methode dargeftellt: Arfanilfäure wurde in heißer, konz. Salzfäure gelöft. Aus der Löfung kriftallifierte beim Erkalten das Hydrochlorid aus, das über Natronkalk (ohne Vakuum!) getrocknet wurde. Der Schmelzpunkt lag bei 265—267°.

Analyfe:

0,1005 g Sbft. verbrauchten bei der elektrometr. Titration 4,02 ccm n/10 $AgNO_3$-Lsg.

$C_6H_9O_3NClAs$ Ber. Cl 13,99;
Gef. Cl 14,18;

Der Mifchfchmelzpunkt beider Verbindungen lag bei 260—263°.

26. Verfuch zur Darftellung eines Chlorofalzes des Phenylarfen(5)chlorids

Als Ausgangsverbindung diente die nach der Vorfchrift von H. Schmidt[8]) dargeftellte und nach der Methode von H. Bart[9]) gereinigte Phenylarfonfäure.

Die in verd. Salzsr. gelöfte Phenylarfonfäure wurde mit einer Löfung von 20 Tropfen Pyridin in 10 ccm rauch. Salzsr. verfetzt. Es fiel ein farblofer, kriftalliner Niederfchlag aus, der auf Ton abgepreßt und über Natronkalk zwei Tage lang getrocknet wurde. Der Schmelzpunkt lag über 285°. Mit verd. Alkalien entwickelte

7) P. Ehrlich und A. Bertheim B. 40, III, 3295. J. Prat C. 1933, II, 1513.

8) A. 421, 168.

9) A. 429, 55—103.

die Verbindung kein Pyridin. Es wurde ſtatt des geſuchten Pyridiniumſalzes Phenylarſonſäure-hydrochlorid $C_6H_5 . AsO_3H_2 . HCl$ [10]) erhalten.

Analyſe:

0,1876 g Sbſt. verbrauchten bei der elektrometr. Titration 7,78 ccm n/10 $AgNO_3$-Lsg.

$C_6H_8O_3ClAs$ Ber. Cl 14,87;
Gef. Cl 14,71;

Im Gegenſatz zu den Angaben von Prat [11]) iſt das Hydrochlorid beſtändig. Es kriſtalliſiert aus einer verd. ſalzſr. Löſung der Phenylarſonſäure über Natronkalk im Exsiccator nach einiger Zeit aus. Bei der Analyſe des ſo dargeſtellten Produktes verbrauchten 0,2820 g Sbſt. bei der elektrometr. Titration 11,50 ccm n/10 $AgNO_3$-Lsg.

$C_6H_8O_3ClAs$ Ber. Cl. 14,87;
Gef. Cl 14,46;

27. Verſuch zur Darſtellung eines Chloroſalzes des Triphenylarſins.

Das nach dem Verfahren von P. Pfeiffer und Pietſch [12]) dargeſtellte Triphenylarſin [13]) vom Schmelzpunkt 59° wurde in Aceton gelöſt und die Löſung allmählich mit einer ſalzſr. Löſung von Pyridin verſetzt. Es entſtand eine farbloſe Emulſion, aus der ſich bei Kühlſchranktemperatur (— 7°) nach einiger Zeit ein farbloſer, kriſtalliner Niederſchlag abſetzte. Die Kriſtalle wurden abgeſaugt und über Natronkalk getrocknet.

Der Schmelzpunkt lag bei 58—59°. Ein Miſchſchmelzpunkt mit der Ausgangsverbindung zeigte keine Depreſſion. Auch entwickelte verd. Alkali aus der Verbindung kein Pyridin. Ein Pyridiniumſalz konnte alſo nicht erhalten werden.

10) J. Prat, Bull. Soc. Chim. France, 53, 1475.
11) Compt. rend. Acad. Sciences 195, 489—91.
12) B. 37, 4621.
13) Dieſe Verbindung wurde mir liebenswürdigerweiſe von Herrn Dr. Schneider überlaſſen.

28. Verſuch zur Darſtellung eines Chloroſalzes des α-Naphtylarſin(3)chlorides

Als Ausgangsverbindung wurde das bekannte α-Naphtylarſin (3)chlorid [14]) verwandt, das aus α-Bromnaphtalin über die Zwiſchenſtufe α-Naphtylqueckſilber(2)chlorid durch Umſatz mit Arſentrichlorid [15]) unter teilweiſer Verwendung einer Vorſchrift von F. A. Blicke und F. D. Smith [16]) dargeſtellt wurde. Der Schmelzpunkt des α-Naphtylarſin(3)chlorids lag bei 70—72°.

Zur Darſtellung eines Chloroſalzes wurde das Arſinchlorid in mit Chlorwaſſerſtoff geſättigtem Äthylalkohol gelöſt und zu der Löſung eine ſalzsr. Pyridinlöſung gegeben. Nach zwei Tagen kriſtalliſierte über Natronkalk im Exsiccator eine farbloſe Verbindung vom Schmelzpunkt 68—69° aus. Ein Miſchſchmelzpunkt der Kriſtalle mit der Ausgangsverbindung lag bei 69—70°. Es war alſo kein Pyridiniumſalz entſtanden, zumal mit verd. Alkalien kein Pyridin entwickelt wurde.

29. p-Phenylenarſonſäure von Hans Schmidt.

H. Schmidt und Fr. Hoffmann [17]) erhielten aus diazotierter Arſanilſäure durch anſchließende Reduktion das Diazoniumſalz:

Dieſes wurde mit einer wäſſrigen Löſung von Natriumbicarbonat zu einer ſehr beſtändigen Verbindung der Summenformel $C_6H_7O_3As$ zerſetzt. Die genannten Autoren gaben der Verbindung die Formel einer hydratiſchen p-Phenylenmonoarſonſäure:

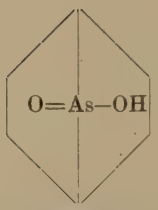
---

14) Michaelis A. 320, 342. W. Steinkopf und W. Mieg, B. 53, I, 1015.

15) Matſumija, C. 1926, I, 652; Memoirs of the College of Science Kyoto, Imp. Univ. Serie A. 8, 1925, Sept.

16) J. Amer. Chem. Soc. 51, II, 3480.

17) B. 59, I, 562—63.



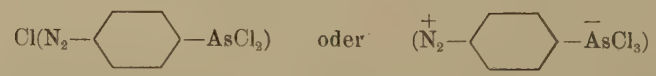
$+ H_2O$

indem ſie eine innere Kupplung am Benzolkern annahmen. Bei der Reduktion der Arſonſäure in ſalzsr. Löſung wurde ein Chlorid gefaßt, von der Zuſammenſetzung C_6H_4AsCl, dem die Formel

zugeſchrieben wurde.

Die wenig wahrſcheinliche Formulierung der Verbindung $C_6H_4O_3As$ durch H. Schmidt und ſeinem Mitarbeiter war ſchon vor einiger Zeit Gegenſtand einer vorläufigen Unterſuchung von P. Pfeiffer und Breith. Die durch den Abgang von Herrn Dr. Breith unterbrochene Unterſuchung wurde von mir fortgeführt.

a.) Diazotiertes p-Aminophenylarſen(3)chlorid:



p-Aminophenylarſonſäure wurde nach der Vorſchrift von H. Schmidt und Fr. Hoffmann diazotiert und mit ſchwefliger Säure reduziert. Die Verbindung kriſtalliſierte in goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 112—14° (in der Literatur 100°) aus. Sie war in allen organiſchen Löſungsmitteln unlöslich. Im Gegenſatz zu den Literaturangaben löſte ſie ſich leicht in Waſſer, jedoch trat nach einiger Zeit ein farbloſer, flockiger Niederſchlag in Folge von Hydrolyſe auf. Das gleiche Verhalten zeigte die Verbindung beim Löſen in verd. Salzſäure. Verd. Alkalien zerſetzten das Diazonium-

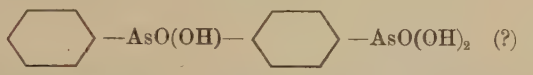
ſalz unter Stickſtoffentwicklung; dabei entſtand eine orangene, klare Löſung.

Analyſe:

0,2117 g Sbſt. verbrauchten bei der elektrometr. Titration 22,21 ccm n/10 $AgNO_3$Lsg.

$C_6H_4N_2Cl_3As$ Ber. Cl 37,27;
Gef. Cl 37,21;

b.) Die H. Schmidt'ſche Arſonſäure



Das Diazoniumſalz wurde nach der Vorſchrift von H. Schmidt und ſeinem Mitarbeiter in wäſſriger Löſung von Natriumcarbonat in der Kälte zerſetzt. Eine heftige Stickſtoffentwicklung konnte nicht beobachtet werden. Die Färbung der Löſung ging mit fortſchreitender Zerſetzung von Gelb in Rot über. Nach 4 Std. war die Zerſetzung beendet. Das Ganze wurde filtriert und das Filtrat mit verd. Salzſäure verſetzt. Es fiel ein hellbraunes Pulver aus, das abgeſaugt und über Chlorcalcium getrocknet wurde. Die Verbindung enthielt noch 0,74% Stickſtoff (61,956 mg Sbſt. ergaben bei der Verbrennung 0,396 ccm N bei 21° und 757,0 mm).

Zur Reinigung wurde die Verbindung im Mörſer mit Waſſer verrieben und das Ganze mit Waſſer zweimal ausgekocht und filtriert. Die Farbe der Subſtanz änderte ſich hierbei nicht. Sie enthielt noch 0,44% Stickſtoff (15,860 mg Sbſt. ergaben bei der Verbrennung 0,060 ccm N bei 20° und 763,0 mm). Da alle normalen Reinigungsverſuche verſagten, wurde die Verbindung ſchließlich mit rauch. Salpeterſäure im Verhältnis 1 g Sbſt. auf 8 ccm Salpeterſäure eine Stunde lang auf dem Waſſerbad erwärmt. Es entſtand eine klare Löſung, die in viel kaltes Waſſer eingetragen wurde, wobei ſofort ein farbloſer, flockiger Niederſchlag auftrat, der abgeſaugt und über Phosphorpentoxyd getrocknet wurde. Die Verbindung enthielt jetzt nur noch 0,25% Stickſtoff (18,826 mg Sbſt. ergaben bei der Verbrennung 0,040 ccm N bei 21° und 763,0 mm). Unter

den angegebenen Bedingungen fand alſo keine Nitrierung ſtatt; vielmehr wurde die Verbindung auf dieſem Wege in recht reiner Form erhalten.

Löslichkeit:

Die Verbindung war in allen organiſchen Löſungsmitteln unlöslich, ebenſo in allen verd. anorganiſchen Säuren. In warmer konz. Schwefelſäure und kalter rauch. Salpeterſäure war ſie leicht löslich; durch Eingießen der Löſungen in Waſſer wurde die urſprüngliche Subſtanz wieder zurückerhalten. In verd. Alkalien, z. B. in verd. Ammoniak, löſte ſich die Verbindung mit gelber Farbe; es trat ſchwache, grüne Fluorescens auf.

Analyſe (der bei 80° im Vakuum getrockneten Subſtanz):

1.) 4,842 mg Sbſt. verbrannt, ergaben 6,680 mg CO_2 und 1,410 mg H_2O.

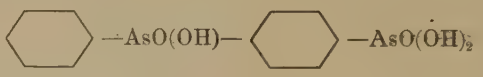
2.) 4,990 mg Sbſt. verbrannt, ergaben 6,870 mg CO_2 und 1,390 mg H_2O. [18])

Ber. für	$C_6H_5O_2As$	C 39,13%	H 2,74%
	$C_{12}H_{12}O_5As_2$	C 37,30%	H 3,14%
Gef.		1.) C 37,63%	H 3,26%
		2.) C 37,55%	H 3,12% [18])

Atomverhältnis:

$C : H = 1 : 1{,}01$

Nach dieſen Analyſendaten kommt der H. Schmidt'ſchen Säure nicht die aufgeſtellte Formel $C_6H_5O_2As$ zu; die Analyſen ſtimmen aber ausgezeichnet auf die Formel $C_{12}H_{12}O_5As_2$, die folgendermaßen aufgelöſt werden kann:



c.) Nitrierungsverſuch:

Eine Nitrierung der Verbindung erfolgte auch nach mehrſtündigem Behandeln mit rauch. Salpeterſäure auf dem Waſſerbade nicht. Sie wurde daher drei Stunden lang in der Kälte mit Nitrier-

18) Dieſe Analyſe rührt von einer Subſtanz her, die von Herrn Dr. Breith ein Jahr vorher hergeſtellt worden war.

ſäure (1 Tl. konz. Schwefelſäure und 1 Tl. rauch. Salpeterſäure) behandelt. Die ſchwachgelbe Löſung wurde in Waſſer eingetragen, wobei aber die Ausgangsverbindung wieder als farbloſer, flockiger Niederſchlag ausfiel, der bei der Prüfung nach Lasseigne nur Spuren von Stickſtoff zeigte.

Schließlich wurde die Verbindung drei Stunden lang mit Nitrierſäure auf dem ſiedenden Waſſerbad behandelt. Die Löſung wurde in Waſſer gegoſſen und der entſtandene, farbloſe Niederſchlag abgeſaugt und gut mit Waſſer ausgewaſchen. Die Verbindung wurde über Natronkalk getrocknet.

Analyſe:

12,600 mg Sbſt. ergaben bei der Verbrennung 0,168 ccm N (20,0°; 755,0 mm).

$C_{12}H_{11}O_7NAs$ Ber. N 3,25;
Gef. N 1,55;

Es war alſo nur geringfügige Nitrierung erfolgt.

d.) Sulfid der H. Schmidt'ſchen Säure:

Die Verbindung wurde in verd. Ammoniak gelöſt und die Löſung mit Tierkohle geſchüttelt. Nach einiger Zeit wurde die Löſung filtriert und in das Filtrat bis zur Sättigung Schwefelwaſſerſtoff eingeleitet. Es fiel kein Niederſchlag aus. Erſt beim Neutraliſieren der Reaktionslöſung mit verd. Salzſäure trat ein ſchwach gelb gefärbter, flockiger Niederſchlag auf, der abgeſaugt und gut mit Waſſer ausgewaſchen wurde. Die Verbindung wurde über Calciumchlorid im Exsiccator getrocknet und dann mit Schwefelkohlenſtoff im Soxhlett zwei Stunden lang von überſchüſſigem Schwefel befreit. Es blieb nach dem Trocknen ein hellbraunes Pulver zurück.

Analyſe (der über Calciumchlorid im Exsiccator ohne Vakuum getrockneten Subſtanz):

1.) 0,2064 g Subſt. gaben nach 8-ſtündigem Aufſchluß bei 300° mit rauch. Salpeterſäure im Bombenrohr 0,3234 g $BaSO_4$.

2.) 13,902 mg Sbſt. gaben 21,160 mg $BaSO_4$.

.3) 4,579 mg Sbſt. ergaben bei der Verbrennung 5,820 mg CO_2 und 1,020 mg H_2O.

Gefunden:	1.)	—	—	S 21,52
	2.)	—	—	S 20,91
	3.)	C 34,66	H 2,49	—

Das **Atomverhältnis** iſt alſo:

$$C : H : S = 6 : 5{,}13 : 1{,}37 .$$

Daraus folgt, daß nur ein partieller Erſatz von Sauerſtoff durch Schwefel ſtatt gefunden hat.

Lebenslauf.

Am 17. 6. 1906 wurde ich, Paul Schmidt, Sohn des Oberſtudiendirektors Dr. Gotthard Schmidt und ſeiner Ehefrau Gertrud geb. Dreeſen, zu Düſſeldorf geboren. Ich bin ariſcher Abſtammung.

Nach Abſolvierung der dreijährigen Vorſchule habe ich die Oberrealſchule Düſſeldorf-Grafenberg von Oſtern 1916 bis November 1918 beſucht. Infolge Verſetzung meines Vaters nach Ahlen in Weſtf. beſuchte ich das dortige Städt. Realgymnaſium von November 1918 bis Februar 1923, ab Februar 1923 das Städt. Realgymnaſium zu Bonn, wo ich Oſtern 1926 meine Reifeprüfung beſtand. Sommer-Semeſter 1926 belegte ich an der Univerſität Bonn Naturwiſſenſchaften (Mathematik, Phyſik und Chemie). Im Winterſemeſter 1929/30 wechſelte ich mein Studium und ſtudierte ausſchließlich Chemie. April 1931 beſtand ich das 1. Chem. Verbandsexamen, Februar 1933 das 2. Chem. Verbandsexamen. Im April 1933 begann ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr.ing. E. h. Paul Pfeiffer vorliegende Doktorarbeit, deren praktiſchen Teil ich im Sommer-Semeſter 1935 abſchloß.

Seit November 1933 bin ich in der anorganiſchen Abteilung des Chemiſchen Inſtituts der Univerſität Bonn als Hilfsaſſiſtent tätig.

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Oktober 1935.